

Ovidiu Florin Căltun

Ferite de cobalt magnetostrictive

Facultatea de Fizică Iași

www.phys.uaic.ro

**Editura Universității “Alexandru Ioan Cuza”
Iași, 2008**



Ovidiu Florin Căltun (coordonator)

Ferite de cobalt magnetostrictive



Ovidiu Florin Căltun (coordonator)

Ferite de cobalt magnetostrictive

Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza” Iași

DIN CUPRINS:

- Structura cristalină a feritelor de cobalt
(Virgil Vilceanu)
- Prepararea feritelor spinelice policristaline
(Marcel Feder)
- Procedul sol-gel de obținere a feritelor
(Mircea Nicolae Palamaru, Alexandra Raluca Iordan)
- Filme subțiri. Obținerea filmelor subțiri
de ferită de cobalt
(Ovidiu Florin Călțun, Georgiana Dascălu,
Beatrice Negulescu)
- Metode de măsură a permeabilității magnetice
(Ioan Dumitru)
- Magnetostricțiunea
(Horia Chiriac, Nicoleta Lupu, Luminița Hrib)
- Aplicații neconvenționale ale feritelor catalizatori
și senzori catalitici
(Monica Căldăraru, Cornel Munteanu)



www.editura.uaic.ro



9 789737 034144

Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza” Iași

Cuprins

I. Structura cristalină a feritelor de cobalt	9
I.1. Proprietățile magnetice ale materialelor	9
I.2. Spinelii	12
I.2.1 Structura cristalină spinelică ideală	12
I.2.2 Spinelii normali și spineli inverși	20
I.2.3 Gradul de inversiune în funcție de condițiile de formare a feritelor de cobalt	23
I.2.3.1 Activarea termică	23
I.2.3.2 Activarea termo-magnetică; anizotropia magneto- cristalină	25
I.2.3.3 Contribuții electrostatice, razele și sarcinile cationilor	27
I.2.4. Interacția câmp-cristal	28
I.2.5 Defecte în structura cristalină	32
Bibliografie	34
II. Prepararea feritelor spinelice policristaline	37
II.1 Introducere	37
II.2 Prepararea pulberilor de ferite	39
II.2.1 Procedul ceramic convențional	40
II.2.1.1 Materii prime	41
II.2.1.2 Omogenizarea	42
II.2.1.3 Presinterizarea (calcinarea)	42
II.2.1.3.1 Termodinamica reacțiilor de formare a feritelor	47
II.2.1.3.2 Cinetica reacțiilor de formare a feritelor	49
II.2.1.4 Măcinarea	53
II.2.2 Metoda coprecipitării	54

II.2.2.1 Coprecipitarea ca oxalați, carbonați, compuși complecși	54
II.2.2.2 Coprecipitarea ca hidroxizi	56
II.2.3 Metoda coprecipitării și oxidării	58
II.2.4 Metoda hidrotermală	63
II.2.5 Metoda combustiei	66
II.2.6 Metoda disociației termice a sărurilor	67
II.2.7 Metoda sol-gel	70
II.3 Formarea miezurilor din ferite	74
II.4 Sinterizarea miezurilor din ferite	77
II.4.1 Forța motrice a procesului de sinterizare	78
II.4.2 Fenomenologia procesului de sinterizare	79
Bibliografie	86
III. Procedeul sol-gel de obținere a feritelor	93
III.1. Procedeul sol-gel	93
III.1.1. Principiul metodei	93
III.1.2. Controlul procesului	94
III.1.3. Metoda gelului citrat (Penchini)	105
III.2.1. Principiul metodei	105
III.2.2 Tipuri de procese	106
III.2.3. Metoda de sinteză prin combustie la temperatură joasă	107
III.2.3.1 Principiul metodei	107
III.2.3.2 Tipuri de procese	110
III.2.3.3. Controlul proceselor	111
III.2.3.4. Procedeul cu acid citric	113
III.2.3.5. Procedeul cu zaharoză	119
III.2.3.6. Procedeul cu uree	120
III.2.3.7. Procedeul cu oxid de propilen	124
III.2.4. Metoda aerosolului	126
III.2.4.1. Principiul metodei	126
III.2.4.2. Tipuri de procese	127
III.2.4.3 Controlul procesului	127
Bibliografie	129
IV. Filme subțiri. Obținerea filmelor subțiri de ferită de cobalt	131
IV.1. Tehnici de depunere a straturilor subțiri	131
IV.1.1. Depunere prin ablație laser (PLD)	131
IV.1.2. Probleme care apar în depunerea de straturi subțiri prin ablație laser	136
IV.2. Metode de analiză structurală și morfologică a straturilor subțiri	142

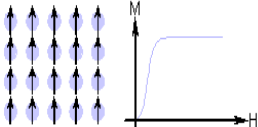
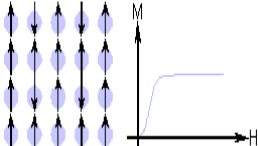
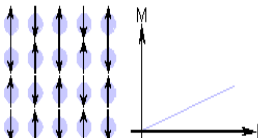
IV 2.1. Spectroscopia de emisie	142
IV.2.2. Difrakția de raze X	145
IV.2.3. Profilometrie	145
IV.2.4. Elipsometria	147
IV.2.5. Microscopia de forță atomică (AFM)	151
IV.3 Caracterizarea magnetică a eșantionelor	153
IV.3.1. Magnetometria cu gradient de forță alternativ	153
IV.3.2. Magnetometria SQUID	155
IV.3.3. Corecția măsurărilor magnetice	155
Bibliografie	171
V. Metode de măsură a permeabilității magnetice	173
V.1 Generalități	173
V.2 Măsurarea permeabilității magnetice	180
V.2.1 Măsurarea permeabilității magnetice complexe la frecvențe joase	181
V.2.2 Măsurarea a permeabilității magnetice complexe la frecvențe înalte	185
VI. Metode de caracterizare a proprietăților magnetostrictive	189
VI.1. Efecte magnetoelastice	189
VI.2. Metode de determinare a magnetostricțiunii	198
VI.2.1. Metoda SAMR (Small Angle Magnetization Rotation sau rotațiile cu unghiuri mici ale vectorului magnetizare)	199
VI.2.2. Metode capacitive	202
VI.2.2.1. Metoda capacitivă aplicată inelelor feromagnetice	202
VI.2.2.2. Metoda capacitivă aplicată benzilor magnetice sau tijelor magnetice subțiri	203
VI.2.2.3. Metoda capacitivă „cantilever”	205
VI.2.3. Metoda mărcilor tensometrice	206
VI.3. Materiale magnetostrictive	208
VI.3.1. Magnetostricțiunea compușilor intermetalici pământ rar-Fe	208
VI.3.2. Materiale amorfe magnetostrictive	209
VI.3.3. Feritele magnetostrictive	211
VI.3.4. Materiale compozite magnetostrictive	226
Bibliografie	227
VII. Aplicații neconvenționale ale feritelor – catalizatori și senzori catalitici	229
VII.1. Sisteme oxidice în cataliza heterogenă	229

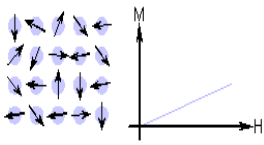
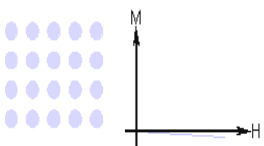
VII.1.1. Sistemul reactanți–catalizator – un sistem dinamic. “Formatarea” suprafeței active	230
VII.1.2 Rolul istoriei solidului	232
VII.1.3 Catalizatori cu structură spinelică. Ferite	234
VII.1.4. Investigarea suprafeței catalizatorilor oxidici prin măsurarea proprietăților electrice/dielectrice	244
VII.2. Senzori chimici	245
VII.2.1 Senzori catalitici de combustie	247
VII.2.2 Senzori de gaz pe bază de semiconductori	247
VII.2.3 Senzori de umiditate	251
VII.3. Ferite de cobalt – catalizatori de oxidare și senzori catalitici	252
VII.3.1 Testarea activității catalitice	253
VII.3.2 Măsurarea proprietăților electrice	254
VII.3.3 Activitatea catalitică a unor ferite de cobalt. Rolul metodei de preparare și al compoziției chimice	264
VII 3.4 Proprietăți de senzor ale unor ferite de cobalt	267
Bibliografie	270

I. Structura cristalină a feritelor de cobalt

1.1. Proprietățile magnetice ale materialelor

Cunoașterea și însușirea prin modele adecvate a fenomenelor la nivel atomic care intervin într-o substanță la apariția unui câmp electromagnetic extern sunt necesare pentru dezvoltarea unor aplicații interesante. Materialele sunt clasificate după modul de comportare când sunt supuse unui câmp magnetic extern (Tabelul I.1).

Tabelul I.1. Tipuri de comportare magnetică a materialelor (în ordinea descrescătoare a interacției)			
Tipul comportării	Alinierea spinilor față de câmpul extern	Exemple	Magnetizare(M)-Câmp(H)
feromagnetic	toți spinii rețelei sunt aliniați paralel	Fe și aliaje, Co, Ni, lantanoide aliaje heusler	
ferimagnetic	coexistă două subrețele (în fiecare subrețea spinii fiind paraleli) cu spinii antiparaleli și necompensați	magnetita (Fe ₃ O ₄), granatul yttrium fier (YIG), feritele	
antiferomagnetic	spinii rețelei sunt antiparalel orientați și compensați	Cr, aliaje de Fe, Mn NiO, MnO, CoO, FeO, FeS, NiCl ₂	

paramagnetic	spinii au o slabă tendință de aliniere datorită agitației termice	O ₂ , NO, NO ₂ , ClO ₂ , Atomi liberi sau ioni cu structuri electronice incomplete= e ⁻ neîmperecheați	
diamagnetic	spinii nu au o reacție	Gaze rare, H ₂ , N ₂ , HNO ₃ , Ag ⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺	
superdiamagnetic	toți spinii se aliniază antiparalel	efectul Meissner în superconductori	

Experimental se constată că intensitatea de magnetizare a unei substanțe depinde de câmpul magnetic extern aplicat acesteia. Pentru unele unele substanțe, într-un anumit interval de intensități ale câmpului aplicat și dacă procesul de magnetizare se desfășoară lent (este cvasistatic), această dependență este liniară:

$$M = \chi_v H \quad (\text{I.1})$$

unde, în unități SI,

M este magnetizarea materialului în amperi pe metru, A/m,

H este intensitatea câmpului magnetic în A/m,

χ_v este susceptibilitatea magnetică de volum.

Inducția magnetică **B** este legată de **H** prin relația:

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 (1 + \chi_v) H = \mu H \quad (\text{I.2})$$

unde μ_0 este o permeabilitatea magnetică a vidului (cu valoarea $4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m) și $1 + \chi_v$ este permeabilitatea relativă a materialului. În relația (I.2)

inducția \mathbf{B} este exprimată în tesla (T) sau weber pe metru pătrat (Wb/m^2), iar \mathbf{H} și \mathbf{M} în A/m. Susceptibilitatea magnetică χ_v și permeabilitatea magnetică absolută a materialului μ sunt legate prin următoarea relație:

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi_v) \quad (\text{I.3})$$

În practică mărimea care caracterizează cel mai bine un material magnetic este permeabilitatea inițială:

$$\mu_i = \Delta B / \Delta H_{H \rightarrow 0} \quad (\text{I.4})$$

Substanțele diamagnetice sunt caracterizate printr-o susceptibilitate magnetică negativă $\chi_v < 0$.

Substanțele paramagnetice sunt caracterizate printr-o susceptibilitate magnetică pozitivă $\chi_v > 0$.

Substanțele feromagnetice sunt caracterizate printr-o susceptibilitate magnetică pozitivă $\chi_v \gg 0$, care atinge valori foarte mari, magnetizarea \mathbf{M} nemaifiind o funcție liniară de câmpul exterior \mathbf{H} . Aceste substanțe prezintă fenomenul de histerezis.

Substanțele ferimagnetice prezintă valori ale susceptibilității magnetice și ale permeabilității relative ridicate, dar mai mici decât cele ale materialele feromagnetice. Între materialele ferimagnetice, feritele sunt cele mai utilizate și cunoscute ca materiale cu permeabilitate magnetică mare, obținute la costuri accesibile. În plus, unele ferite prezintă modificări dimensionale sensibile, datorită fenomenului de magnetostricțiune, atunci când li se aplică un câmp magnetic extern; un caz tipic este **ferita de cobalt**.

În funcție de forma curbei de histerezis de magnetizare (dependența dintre B și H) și de valorile caracteristicilor magnetice principale (câmpul coercitiv H_c și inducția remanentă B_r) se deosebesc:

- feritele magnetic moi (engl. *soft ferrites*) : cu o structură cristalină tipică de spinel sau perovskit, care prezintă proprietăți ferimagnetice caracteristice, cu o magnetizare de saturație ridicată și un câmp coercitiv

redus, rezistivități mari, fiind întâlnite în aplicații specifice ca miezuri pentru inductanțe utilizate la frecvențe ridicate;

- feritele magnetice dure (engl. *hard ferrites*), cu o structură cristalină hexagonală, care prezintă un câmp coercitiv foarte mare și inducție remanentă ridicată, fiind utilizate ca magneți permanenți, cel mai frecvent ca statoare în micromotoare, dar și în circuitele magnetice simple.

Feritele utilizate industrial (a nu se confunda cu ferita – soluția solidă de carbon în fierul α) sunt materiale sintetice, ceramici policristaline, obținute prin sinterizare.

Dintre sistemele oxidice magnetice mai multe utilizări le au:

- $Mn_{1-x}Zn_x Fe_2O_4$: feritele de mangan-zinc (franklinit ca mineral natural) utilizate în aplicații electronice de putere, la frecvențe de max. 1 MHz (ex. miezuri pentru transformatoare tip chopper în surse);

- $Ni_{1-x}Zn_x Fe_2O_4$: feritele de nichel-zinc utilizate în aplicații electronice de înaltă frecvență, până la 800 MHz (ex. miezuri pentru bobine în radiocomunicații și telecomunicații)

- $CoFe_2O_4$: ferita de cobalt cu proprietăți magnetostrictive, prezentată pe larg mai departe.

1.2 Spinelii

1.2.1. Structura cristalină spinelică ideală

Structura spinelică este cea care permite performanța deosebită a feritelor magnetice ca materiale ferimagnetice, iar spinelii sunt o clasă de materiale cu proprietăți interesante pentru multiple aplicații.

Exemple de spineli - alții decât feritele: $MgAl_2O_4$ – spinelul mineral – aluminat de magneziu, $NiAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $TiMg_2O_4$, $SiZn_2O_4$, $MoAg_2O_4$.

Feritele la care ne referim, adică cele magnetice moi, au formula de tipul AB_2X_4 , într-o structură tip spinel (de grup spațial $Fd\bar{3}m$, conform formalismului cristalin), descrisă în Fig. I.1.

Structura spinelului a fost descoperită încă din 1915 independent de Bragg¹ și Nishikawa², dar au trecut mulți ani de studii în laboratoare până la clarificări teoretice suficiente și raportarea semnificativă a aplicațiilor

posibile, și încă puțin timp până la utilizarea pe scară largă a acestor aplicații, după anii '40.

Celula spinelică convențională, având la bază anionii așezați în rețea cubică cu împachetare compactă (*engl.* cubic close pack – ccp) conține 96 de interstiții ocupate de specii (ioni și vacanțe). În compoziția celulei primitive din Fig. I.1 (cei doi octanți vizibili) găsim două unități moleculare AB_2X_4 , iar cele patru celule primitive (opt octanți) ale celulei cubice convenționale conțin 8 asemenea molecule, adică va trebui să ținem socoteala a numai 56 atomi:

Cele 96 specii din celula elementară spinelică:	32 anioni X
	16 cationi A
	8 cationi B
	40 vacanțe

Cele 40 de vacanțe joacă un rol foarte important în comportarea spinelilor, astfel încât vor fi și ele urmărite în prezentarea noastră.

Pentru ușurința însușirii modelului, se poate aproxima așezarea atomilor și a vacanțelor în planuri orizontale succesive situate la $a/8$ distanță unul de altul (Fig. I.2 și Tabelul I.2). Tot pentru ușurința reținerii explicației, începem convențional cu cationul A din planul inferior din Fig.I.1, ceea ce corespunde cu punctul de simetrie $43m$ aflat cel mai aproape de noi în perspectivă.

Se pot astfel defini coordonatele speciilor rețelei prin fracțiuni din parametrul de rețea a , dar și prin parametrul u , parametrul anionic, definit ca proiecția axială a distanței de la un cation până la primul anion, $[u,u,u]$ în spinelul ideal³.

Astfel, pentru spinelul ideal avem:

$$a_{\text{calc}} = 8(\text{leg.tetra.})/3\sqrt{3} + 8(\text{leg.octa})/3 \quad (\text{I.5})$$

$$u^{43m}_{\text{ideal}} = 3/8a = 0.375a \quad (\text{I.6})$$

de la cationul A, pe direcția $[1,1,1]$ găsim primul anion în punctul $[u,u,u]$,

$$u^{43m}_{\text{ideal}} = 2/8a = 0.25a \quad (\text{I.7})$$

de la cationul B, pe direcția $[1,1,1]$ găsim primul anion în punctul $[u,u,u]$,

Utilizarea u^{43m}_{ideal} sau u^{43m}_{ideal} ca parametri caracteristici ține de convenție.

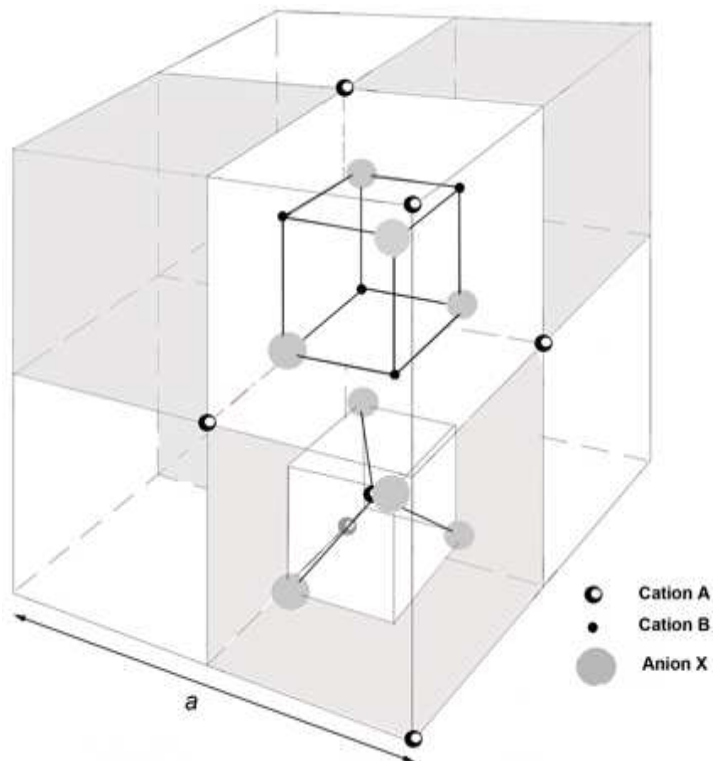


Fig. I.1. Cei doi octanți ai celulei primitive a rețelei de tip spinel: tetraedric (cationi A) și octaedric (cationi B). Aranjamentul octanților în celelalte trei celule primitive alăturate este sugerat prin umbrire. Un cation A, poziționat în centrul feței inferioare a celulei cubice convenționale spinelice este figurat mai șters. Parametrul de rețea $a = 0.8 - 0.9$ nm este cel specific spinelilor oxidici

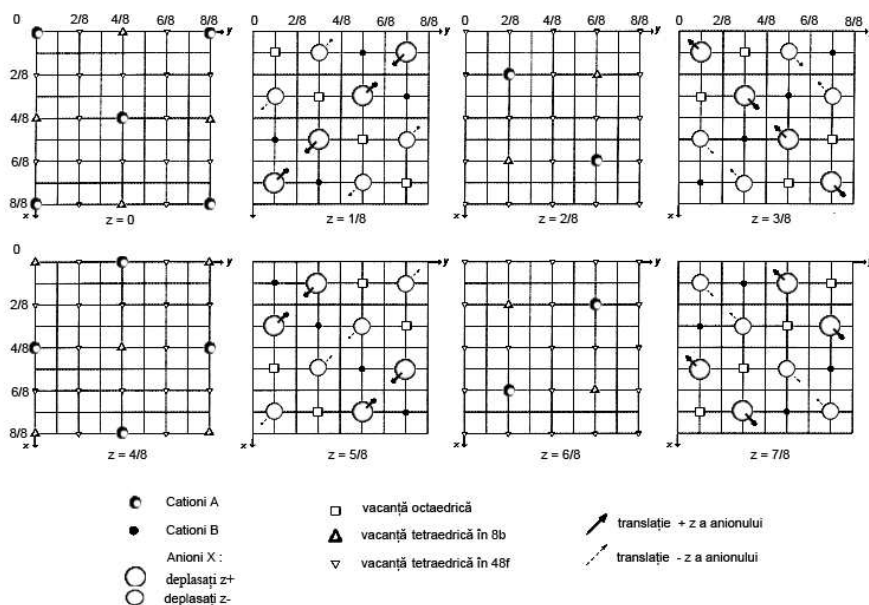


Fig. I.2. Speciile rețelei spinelice în straturi de-a lungul axei [001] la intervale de $a/8$.

Pentru o mai bună înțelegere a modului în care se poziționează speciile componente ale rețelei, ionii sunt figurați schematic, mult micșorați, aproape de nucleu, de centrul lor de masă. Va trebui, însă, să avem mereu în vedere faptul că ionii nu numai că se ating, dar, practic, se împing unii pe alții pentru a găsi poziția de echilibru după mai multe criterii. Limitele în care sunt distribuiți electronii unui atom nu sunt niște sfere perfecte, nici rigide, deși uneori sunt approximate astfel pentru a simplifica anumite calcule. De asemenea, între ioni, cationii A și B sunt mult mai puțin voluminoși decât anionii X (de obicei O^{2-}), putând să ocupe cu ușurință locuri în interstițiile rețelei cubice compacte constituite de anioni.

În continuarea detalierii diferențelor dimensionale între cationi, cationii A, din poziții tetraedrice, au o stare de valență mai mică, și sunt mai voluminoși decât cationii B, care au o stare de valență mai mare. De exemplu, în ferita de cobalt, $CoFe_2O_4$ pe care o descriem noi în mod

special, întâlnim următoarele dimensiuni în Å ale razelor ionice după Goldsmith⁴ și, mai interesant, ale volumelor ionice:

Ionul	Raza (Å)	Volumul (Å ³)
Co ²⁺	0,78	2,07
Fe ³⁺	0.67	1.27
O ²⁻	1.35	4.19

Uneori un cation B e atât de mic încât poate să „zornăie” în volumul lăsat liber de anioni, pe care îl umple doar parțial (descriere eufemistică a unei legături slabe).

Volumul mic al cationilor vine în contradicție cu influența puternică acestora în sistemul cristalin spinelic.

Tabelul I.2. Poziții în rețea de-a lungul diagonalei celulei cubice în celula convențională ideală a celulei unitare a spinelului.

Coordonate fracționare de-a lungul diagonalei celulei cubice	Originea în $\frac{1}{4}3m$		
	Punct echi†	Originea în poziția A	Originea în vacanță tetraedrică
0,0,0	8a	cation A	vacanță tetraedrică
1/8,1/8,1/8	16c	vacanță octaedrică	cation B
1/4,1/4,1/4	8a	cation A	vacanță tetraedrică
3/8,3/8,3/8	32e	Anion X	Anion X
1/2,1/2,1/2	8b	vacanță tetraedrică	cation A
5/8,5/8,5/8	16d	cation B	vacanță octaedrică
3/4,3/4,3/4	8b	vacanță tetraedrică	cation A
7/8,7/8,7/8	32e	Anion X	Anion X

† notație Wyckoff

Se observă că anionii din pozițiile X sunt de fapt deplasați față de planurile convenționale, lucru care face ca distanțele dintre speciile rețelei să fie altele decât cele proprii rețelei ideale (cubică cu împachetare compactă). Aceste deplasări au implicații foarte importante în lungimile și unghiurile legăturilor, volumele interstițiale și simetriile poliedrelor de coordinație.

Este important deci să observăm în Tabelul I.3 coordonatele fracționare ale speciilor, iar în Tabelul I.4 distanțele dintre speciile ionice.

Tabelul I.3. Coordonatele fracționare ale pozițiilor din rețea în celula unitară cubică a spinelului

Poziția în rețea	Punct echi [†]	Simetria punctului	Coordonatele fracționare ale pozițiilor din rețea
			Originea în $\underline{43m}$ pe cation A (1/8,1/8,1/8 de la 3m pe vacanța octaedrală) (0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0)+
cation A	8a	43m	0,0,0; 1/4,1/4,1/4
vacanța tetraedrică	8b	43m	1/2,1/2,1/2; 3/4,3/4,3/4
cation B	16d	3m	5/8,5/8,5/8; 5/8,7/8,7/8; 7/8,5/8,7/8; 7/8,7/8,5/8
vacanța octaedrică	16c	3m	1/8,1/8,1/8; 1/8,3/8,3/8; 3/8,1/8,3/8; 3/8,3/8,1/8
Anion X	32e	3m	u,u,u; <u>u,u,u</u> ; <u>u,u,u</u> ; <u>u,u,u</u> ; (1/4 - u),(1/4 - u),(1/4 - u); (1/4 + u),(1/4 + u),(1/4 - u); (1/4 + u),(1/4 - u),(1/4 + u); (1/4 - u),(1/4 + u),(1/4 + u)
vacanța tetraedrică [‡]	48f	mm	1/4,0,0; 0,1/4,0; 0,0,1/4; -1/4,0,0; 0,-1/4,0; 0,0,-1/4; 1/2,1/4,1/4; 1/4,1/2,1/4; 1/4,1/4,1/2; 0,1/4,1/4; 1/4,0,1/4; 1/4,1/4,0

Tabelul I.4. Lungimea legăturilor spinelice și anumite distanțe în rețea funcție de parametrul anionic (u) și de parametrul de rețea a

Pereche de specii	Distanța între speciile rețelei	Numărul de coordinare [§]
A _{8a} -X32e	$\sqrt{3}a(u - 1/4)$ (ideal ccp = $(\sqrt{3}/8)a = 0.216506a$)	4
A _{8a} -O16c	$(\sqrt{3}/8)a = 0.216506a$	4
A _{8a} -Δ48f	(1/4)a = 0.2500a	6
A _{8a} -Δ48f	$(\sqrt{2}/4)a = 0.353553a$	12
A _{8a} -B16Δ	$(\sqrt{11}/8)a = 0.414578a$	12
A _{8a} -A8a	$(\sqrt{3}/4)a = 0.433013a$	4
A _{8a} -Δ8b	$(\sqrt{3}/4)a = 0.433013a$	4
B _{16d} - Δ8b,48f	$(\sqrt{3}/8)a = 0.216506a$	8 (2 sunt 8b, 6 sunt 48f)

B16d-X32e	$a[2(u - 3/8)^2 + (5/8 - u)^2]^{1/2}$ (ideal ccp = $1/4a = 0.2500a$)	6
B16d-B16d	$(\sqrt{2}/4)a = 0.353553a$	6
B16d-O16c	$(\sqrt{2}/4)a = 0.353553a$	6
B16d-Δ8b	$(\sqrt{11}/8)a = 0.414578a$	6
al2-lea		
B16d-Δ48f n.n.	$(\sqrt{11}/8)a = 0.414578a$	12
(X32e-X32e)1	$2\sqrt{2}a[u - 1/4]$ (ccp ideal = $(\sqrt{2}/4)a = 0.353553a$)	3
(anionii "nelegați")¶		
(X32e-X32e)2	$2\sqrt{2}a[1/2 - u]$ (ccp ideal = $(\sqrt{2}/4)a = 0.353553a$)	3
(anionii "legați")¶¶		
(X32e-X32e)3	$2a\{[u - 3/8]^2 + 1/32\}^{1/2}$ (ccp ideal = $(\sqrt{2}/4)a = 0.3535$)	6
Δ8b-X32e	$\sqrt{3}a[1/2 - u]$ (ccp ideal = $(\sqrt{3}/8)a = 0.216506a$)	4
(Δ48f-X32e)1	$a\{2[u - 1/4]^2 + [1/2 - u]^2\}^{1/2}$ (ccp ideal = $(\sqrt{3}/8)a = 0.216506a$)	4
(Δ48f-X32e)2	$a\{[u - 1/4]^2 + 2[1/2 - u]^2\}^{1/2}$ (ccp ideal = $(\sqrt{3}/8)a = 0.216506a$)	4
O16c-X32e	$a\{2[u - 3/8]^2 + [u - 1/8]^2\}^{1/2}$ (ccp ideal = $1/4a = 0.2500a$)	6

ccp = cubic compact pack = rețea cubică compactă

†Expresii pentru originea 43m (pentru a converti la 3m, înlocuiți u cu $u + 1/8$).

‡A și B sunt cationi, și X sunt anioni;

“O” descrie o vacanță octaedrică, și “Δ” o vacanță tetraedrică.

§ Numărul de coordinație este numărul legăturilor echivalente cele mai apropiate referindu-ne la primele specii notate în expresiile distanței în rețea.

¶ anionii “nelegați” sunt de fapt conectați cu două poziții octaedrice vacante (16c, 16c) și cu două poziții tetraedrice (8a ocupată și 48f vacante).

Anionii "legați" sunt de fapt conectați cu două poziții octaedrice ocupate (16Δ, 16Δ) și două poziții tetraedrice vacante (8b, 48f).

Anionii rămași sunt conectați cu două poziții octaedrice (16Δ ocupată și 16c vacantă) și două poziții vacante tetraedrice (48f, 48f).

Dacă se dorește o sinteză a tabelor de mai sus pot fi utilizate ecuațiile următoare, sau pot fi scrise cu ușurință unele noi:

$$V = a^3/8; V_{\text{tet}} = 64/3 * V(u-1/8)^3; V_{\text{oct}} = 128/3 * V(u-3/8)^2 u; \quad (\text{I.8})$$

$$d_{A-O} = \sqrt{3}a(u-1/8); d_{B-O} = a \sqrt{[(u-1/2)^2 + 2(u-1/4)^2]} \quad (\text{I.9})$$

În Fig. I.3 sunt reprezentate toate distanțele dintre specii într-un mod grafic foarte intuitiv după Sickafuss⁸.

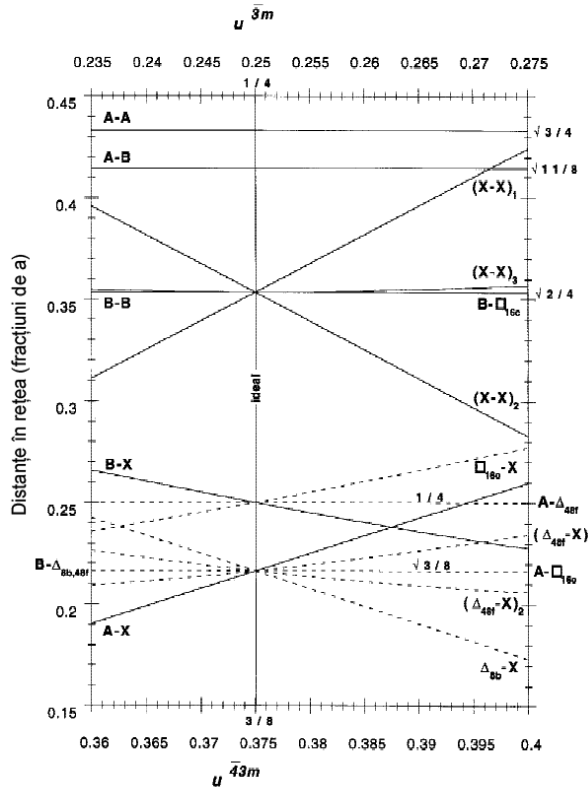


Fig. I.3. Distanțe între speciile rețelei, exprimate în fracțiuni din parametrul de rețea a .

Distanțele dintre cationi și vacanțele învecinate astfel prezentate au consecințe în auto-difuzia din spineli. Astfel, un salt probabil, cel al unui cation B către cea mai apropiată vacanță octaedrică se poate petrece în două moduri: direct, sau indirect, printr-o poziție vacantă tetraedrică, adică prin primul vecin apropiat.

Dintre cele două opțiuni, cea mai probabilă este cea indirectă pentru $u^{43m} = 0.375a$ (ideal). Dacă u crește la $u^{43m} = 0.385a$, cele două rute devin concurente. De asemenea, cationul A va prefera ruta prin poziția

intermediară de vacanță octaedrică, în locul saltului direct către vacanța tetraedrică, cu excepția unor valori mari ale u^{43m} .

Unghiurile care se formează între legături au de asemenea o pondere semnificativă în determinarea proprietăților spinelilor, prin geometria câmpurilor de liganzi de la nivelul celulelor tetraedrică și octaedrică.

1.2.2. Spinelii normali și spinelii inversi

Ca rezultat al autodifuziei apare un aspect important al structurii și proprietăților spinelilor: distribuția în rețea a celor două tipuri de cationi. Modul în care sunt distribuiți cationii influențează determinant proprietățile spinelilor.

Cationii de tip A sunt plasați teoretic numai în cele 8 poziții tetraedrice. Ei sunt uneori înlocuiți integral de cationi B și sunt forțați să ocupe astfel o jumătate din cele 16 poziții octaedrice. O astfel de distribuție cationică, caracteristică spinelului „invers”, împreună cu cea a spinelului „normal”, au fost denumite astfel de Verwey și Heilmann⁵ pentru a descrie situațiile limită între care se pot distribui în mod dezordonat cationii⁶.

Gradul de inversare $i = 1$ când toți cationii A sunt înlocuiți de cationi B, și spinelul este „invers”.

În realitate spinelul normal și cel invers sunt rarități, situația cea mai întâlnită e cea intermediară:

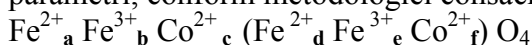
$A^{\Delta} B_2^O X_4$ $B_x A_{(1-x)}^{\Delta} [A_{x/2} B_{(2-x)/2}]_2^O X_4$ $B_{2/3} A_{1/3}^{\Delta} [A_{1/3} B_{2/3}]_2^O X_4$ $B^{\Delta} [AB]^O X_4$ normală $i = 0$ oarecare $i = x$ (egal) distribuită $i = 2/3$ inversă $i = 1$.

Δ – poziții tetraedrice

O – poziții octaedrice

Pentru a ne referi îndeosebi la ferita de cobalt, **CoFe₂O₄**, trebuie menționat cazul în care cationii fierului prezintă două stări de valență (cobaltul Co^{3+} și Fe^{2+} se exclud reciproc, deci cationul Co^{3+} poate fi scos din calcul). În acest caz trebuie clarificați mai mulți parametri, pentru că avem:

2 cationi x 2 stări de valență x 2 stări de coordonare, iar acești parametri, conform metodologiei consacrate⁷ sunt:



Dacă se asumă stoichiometria ideală, echilibrul sarcinilor și al pozițiilor în rețea impun trei ecuații independente:

$$a+b+c=1 \quad (\text{I.10})$$

$$d+e+f=2 \quad (\text{I.11})$$

$$2(a+c+d+f)+3(b+e)=8 \quad (\text{I.12})$$

Cu ajutorul acestor ecuații se pot identifica pozițiile cationilor în rețeaua spinelică pe baza analizei măsurărilor spectrale⁸.

Spinelii pot fi formați din cationi care au stări de valență uzuale după cum urmează:

$A^{2+} B^{3+}$ ex. $MgAl^d$, $MgFe^i$, $NiAl^d$, **$CoFe^i$** , $MnFe^d$, $ZnFe^n$, $CdFe^n$, $FeFe^i$, $FeCr^n$

$A^{4+}B^{2+}$ ex. $TiMg^d$, $TiCo^d$, $GeZn^c$, $SiZn^d$, $SiFe^d$

$A^{6+}B^{1+}$ ex. $MoAg^n$, WNa^n

ⁿ – normal ^d – dezordonat ⁱ – invers

Raportul dintre dimensiunile celor doi cationi prezenți în rețea poate determina plasarea spinelului într-una dintre multiplele posibilități între extremele „normal” și „invers”.

Dar și alte condiții pot influența gradul de inversare. Astfel spinelul natural $MgAl_2O_4$ are o structură „normală”, cu $i = 0$, spre deosebire de spinelul sintetic, care e totdeauna parțial „invers”⁹ și pentru care s-au observat valori ale i cuprinse între 0.1 (aproape „normal”) și 0.6 (medie)¹⁰ deși s-au întreprins încercări sistematice pentru sintetizarea unui spinel perfect „normal”. Un spinel tipic invers este $MgFe_2O_4$, $i = 0.9$, dar pentru care se raportează valori $i = 0.72$ (mediu) funcție de condițiile de tratament termic.

Această inversare poate fi măsurată prin absorbție în IR, RMN, RUM-RMN (Rotația Unghi Magic), rezonanță electronică de spin (RES) sau paramagnetică (REP). În cazul feritelor, pentru investigarea gradului de inversare se utilizează metode incluzând conductivitatea electrică, difracția de raze X și spectroscopia Mössbauer.

Aranjarea cationilor într-un spinel este rezultatul unui echilibru spre care aceasta tinde, caracterizat prin valoarea celor trei parametri determinanți: u , a și i .

Parametrul u reflectă raportul dintre razele cationilor, prin lungimile legăturilor din pozițiile A și B care se modifică pentru a acomoda optim cationii.

Parametrul a reflectă media razelor cationilor, pentru că rețeaua se dilată sau se contractă în totalitatea ei ca rezultat al dimensiunii cationilor.

Tabelul I.5. Date cristalografice ale unor spineli

	u [a]	a[Å]
NiFe ₂ O ₄	0,381	8,33
ZnFe ₂ O ₄	0,385	8,42
MgFe ₂ O ₄	0,381	8,36
CoFe₂O₄	0,381	8,35
MnFe ₂ O ₄	0,384	8,51
Mg _{0,5} Mn _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,384	8,45
MnFe _{1,5} Cr _{0,5} O ₄	0,387	8,49
MnFeCrO ₄	0,388	8,46
MnFe _{0,5} Cr _{1,5} O ₄	0,389	8,45
NiFeGaO ₄	-	8,3
NiGa ₂ O ₄	0,387	8,25
Fe ₃ O ₄	0,379	8,39
MgAl ₂ O ₄	0,387	8,09
NiFeAlO ₄	-	8,2
NiAl ₂ O ₄	0,381	8,08

după K J Standley¹¹

Parametrul i – de inversiune a cationilor - depinde de mai mulți factori, dintre care cei mai importanți sunt¹²:

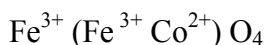
- i. condițiile de formare (sinterizare, răcire);
- ii. contribuția electrostatică la energia rețelei;
- iii. razele cationice;
- iv. sarcina cationilor – polarizarea;
- v. interacția câmp-cristal.

Subliniem că această clasificare se referă exclusiv la spinelii stoichiometrici, abaterea de la stoichiometrie introducând aspecte suplimentare în abordarea dispunerii cationilor. De asemenea se face abstracție de cantitatea de defecte prezente în rețea.

1.2.3. Gradul de inversiune în funcție de condițiile de formare a feritelor de cobalt

i. - Condițiile de formare influențează cel mai mult la distribuția finală a cationilor unui spinel stoichiometric. Pentru că subiectul se pretează la dezvoltări prea extinse, ne vom limita la descrierea acestei contribuții doar în cazul feritei de cobalt.

Se verifică experimental faptul că ferita de cobalt în starea ordonată este un spinel invers, descris de formula:



Studiile sunt îndreptate spre obținerea unor distribuții cationice dezordonate și determinarea influenței gradului de dezordine asupra proprietăților feritei de cobalt.

Pentru a obține ferita de cobalt se pleacă clasic de la oxizii de fier și cobalt, care sunt amestecați și sinterizați. Uneori, amestecul se obține din compuși solubili ai fierului și cobaltului care sunt supuși coprecipitării, pentru o amestecare avansată și o reactivitate sporită în timpul sinterizării, dar și ulterior, în faza de ferită pulbere.

Formarea completă a feritei de cobalt se obține printr-un tratament termic de sinterizare care necesită un aport energetic relativ redus. De exemplu, după 4h la 1000°C liniile de difracție ale oxizilor de fier și de cobalt dispar din spectrele XRD ale amestecurilor tratate astfel, fără o condiționare prealabilă specială pentru creșterea reactivității, iar faza unică întâlnită după tratament este ferita de cobalt spinelică.

1.2.3.1. Activarea termică

Interesantă pentru cercetători este distribuția cationilor în ferita de cobalt sub efectul energiei termice, la temperaturi ridicate. Abordarea constă în prepararea mai multor probe identice de ferită de cobalt complet formată, urmată de tratamente de revenire/recoacere (engl. *annealing*) la diverse temperaturi și durate, terminate brusc prin călire. Călirea cât mai bruscă oferă șansa înghețării distribuției cationice la nivelul cel mai apropiat corespunzător temperaturii de la care s-a declanșat călire.

Menționăm că ar fi recomandabilă, în acest caz, denumirea de tratament de activare termică (a modificărilor în distribuție), pentru că denumirea de tratament de revenire/recoacere e puternic asociată cu un

tratament pentru obținerea unei stări de echilibru, relaxate, lipsită de tensiuni sau potențiale după revenirea la temperatura ambientă (de ex. securizarea sticlei).

Prin acest tratament de activare termică se presupune că distribuția cationilor în ferita de cobalt se îndepărtează de cea ordonată, de spinel invers, de echilibru la temperaturi normale, cu atât mai mult cu cât energia termică furnizată e mai mare, tinzând către o distribuție statistică, distribuită ($i = 2/3$). La 1000°C și 2h de tratament de activare se constată după călire modificări sensibile ale parametrului $i=0.9^{13}$; sunt raportate și durate de tratament de revenire de 48h la o anumită temperatură, prelungite atât de mult tocmai pentru a permite atingerea asimptotică a echilibrului cationic absolut corespunzător acelei temperaturi. În cazul feritei de cobalt s-a raportat o variație continuă a gradului de inversiune cu temperatura⁸ după o distribuție tip Boltzmann, care poate fi descrisă de relația:

$$(2 - i)(1 - i) / i^2 = e \cdot \exp(-E / kT) \quad (I.13)$$

unde E este energia de activare a schimbului de poziție între un cation divalent și un cation trivalent, T este temperatura absolută, iar k este constanta lui Boltzmann. Energia de activare E este mai mare de câteva ori în cazul feritelor inverse decât în cazul celor mixte, fiind de ordinul a 0.1-0.8 eV¹⁴.

Majoritatea studiilor privind distribuția cationilor în ferita de cobalt se concentrează în primă fază asupra condițiilor procesului de călire. Călirea cât mai rapidă determină înghețarea distribuției cationilor la nivelul celei corespunzătoare unei anumite temperaturi. Astfel pot fi descoperite și utilizate practic relații foarte interesante între gradul de dezordine cationică și unele proprietăți ale feritei de cobalt. Verificarea relațiilor astfel raportate depinde de reproductibilitatea condițiilor de călire.

Pentru a obține călirea cea mai rapidă, unii cercetători apelează uneori la tehnici sofisticate, de exemplu atomizarea înspre apă a unei topituri care conține ferita de cobalt ca fază distinctă⁸.

Un prim efect măsurabil prin XRD al activării termice a feritei de cobalt este micșorarea parametrului de rețea la valori $a = 8,382\text{\AA}$, spre deosebire de o ferită răcită lent care prezintă $a = 8,399\text{\AA}^{13}$. Menționăm că este de reținut mai curând variația menționată, pentru că valoarea absolută

cea mai des raportată a parametrului de rețea pentru ferita de cobalt este de fapt $a = 8,35 \text{ \AA}$. Variația este normală, pentru că, în starea dezordonată cauzată de energia termică, cationii Co^{2+} mai voluminoși pleacă din pozițiile octaedrice prea strâmte și se așează pe poziții tetraedrice în care cationii Fe^{3+} dezlocuiți ”zornăiau”, fiind mai puțin voluminoși. Astfel, o parte din anionii O^{2-} din pozițiile octaedrice se pot întoarce în pozițiile mai compacte permise de cationii Fe^{3+} cu raze mai mici.

Pe baza teoriei câmpului cristalin pot fi calculate energiile de stabilizare pentru coordinația octaedrică, E_o și tetraedrică, E_t . Diferența dintre aceste valori dă o indicație pentru preferința unui ion pentru coordinația octaedrică. Fe^{3+} conținut în ferite are $E_o - E_t \sim 0$; deci este capabil să fie încorporat în poziții tetraedrice, dând naștere unui spinel invers.

Totuși, de ce e în acest caz e mai importantă preferința energetică decât considerentele pur geometrice rezultate din dimensiunile cationilor, se poate afla, pe cât posibil, din informațiile cuprinse în subcapitolul I.2.3.1.

Un alt efect al activării termice urmate de călire este modificarea proprietăților magnetice ale feritei¹³. Ferita călită e mai ”moale”, adică prezintă o magnetizare de saturație mai mare și un câmp coercitiv mai mic decât cea răcită lent. Acestea se explică la nivelul celulei elementare prin mobilitatea sporită a spinilor (momentelor magnetice), atât cea a ionilor Co^{2+} eliberați din constrângerea conjuncturii octaedrice, cât și cea a cationilor Fe^{3+} reveniți pe poziții octaedrice de energie cristalină mai mică. Sub influența câmpului coercitiv, spinii vor adopta noi poziții cuantice la energii mai scăzute. Coercitivitatea micșorată prin activarea termică se poate explica prin reducerea anizotropiei tipice poziționării cationilor Co^{2+} în poziții octaedrice.

I.2.3.2. Activarea termo-magnetică; anizotropia magneto-cristalină

Pentru a introduce în rețea energie mai multă și mai direcționată, pe lângă temperatura ridicată, feritei de cobalt i se poate aplica și un câmp magnetic în timpul tratamentului termic de activare, printr-un așa-numit tratament de activare termo-magnetică (engl. *magneto-annealing*). Miezului din ferită i se aplică un câmp magnetic constant pe toată durata activării termice. Rezultatul unui asemenea tratament se constată

măsurând proprietățile magnetice ale miezului din ferită, atât paralel cât și perpendicular pe direcția câmpului aplicat.

Modelarea verificabilă a fenomenului de anizotropie cristalină în ferita de cobalt ridică probleme chiar și în cazul monocristalului. În cazul feritei policristaline abordarea nu poate fi decât generalizantă.

E bine cunoscută posibilitatea inducerii anizotropiei uniaxiale prin tratament termo-magnetic feritei de cobalt, aceasta explicându-se prin variația contribuției la anizotropia celulei cristaline a cationului Co^{2+} aflat în poziție octaedrică, precum și prin procese de migrație/difuzie a vacanțelor. Anizotropia uniaxială indusă K_u ca rezultat al unui proces de difuzie, se poate descrie astfel¹⁹:

$$K_u = \exp(-t / \tau_{1/2}) \quad \text{și} \quad 1 / \tau_{1/2} = 4.65 \rho f \exp(-E/kT) \quad (\text{I.14})$$

unde t este timpul tratamentului termo-magnetic, $\tau_{1/2}$ - timpul de relaxare, ρ - densitatea de vacanțe, iar E - energia de activare.

Tot astfel se poate descrie un alt parametru care măsoară gradul de anizotropie - raportul dintre magnetizarea remanentă M_r și magnetizarea de saturație M_s :

$$M_r/M_s = A + B \exp(-t / \tau_{1/2}) \quad \text{și} \quad 1 / \tau_{1/2} = R \exp(-E/kT), \quad (\text{I.15})$$

unde A , B și R sunt constante.

Se constată că diferențele între magnetizări funcție de direcția câmpului aplicat în timpul tratamentului dispar la temperaturi peste valoarea temperaturii Curie (în cazul feritei de cobalt $T_c = 580^\circ\text{C}$), curbele histerezis ale probelor tratate devenind identice.

La temperaturi de $300\text{-}400^\circ\text{C}$ se pot obține rapoarte M_r/M_s de până la 80% pe direcția magnetizării și de 20-30% pe direcția perpendiculară¹³.

Menționăm faptul că anizotropia se măsoară și prin modificările variației momentului de torsiune magnetică, determinat cu ajutorul unei balanțe de torsiune, prin rotirea specimenului cu 180° în planul cristalin $[100]$. În acest caz proba este de obicei un monocristal prelucrat la o formă sferică.

1.2.3.3. Contribuții electrostatice, razele și sarcinile cationilor

Pentru determinarea energiei electrostatice într-o rețea sunt luate în calcul sarcinile și razele cationice în aproximația sferelor rigide. Prin asemenea aproximații se evită complicațiile create de componenta covalentă a legăturilor cation-anion, interacțiunile slabe datorate subrețelelor etc.

Când se iau în considerare contribuțiile electrostatice în rețeaua spinelului, chiar și atunci când se calculează mai multe celule elementare, se introduc aproximații inclusiv datorate problemelor ridicate de sarcinile atomilor marginali.

Există metode acceptate¹⁵ care conduc la calculul adecvat al constantei Madelung (A_M) pentru spineli, dar și în acest caz sunt abordate numai cazurile ideale ale distribuției cationilor B: ordonată sau distribuită. Concluzia acestor calcule este că, pentru $u^{43m} > 0.379$ (cationi B distribuiți) sau $u^{43m} > 0.381$ (cationi B ordonați), spinelii $A^{2+} B^{3+}$ normali prezintă un potențial electrostatic mai mare, fiind de aceea mai stabili decât spinelii inverși. Astfel se explică de ce aproape toți spinelii $A^{2+} B^{3+}$ cu $u^{43m} > 0.381$ sunt normali. În cazul spinelilor $A^{4+} B^{2+}$, pentru $u^{43m} > 0.381$ (cationi B ordonați) sau $u^{43m} > 0.385$ (cationi B distribuiți), structura inversă e mai stabilă. Se remarcă gradele de inversiune opuse între spineli $A^{2+} B^{3+}$ și $A^{4+} B^{2+}$ care prezintă u^{43m} similar.

Totuși rezultatele experimentale nu concordă cu aceste concluzii teoretice: ferita de cobalt, cu $u^{43m} = 0.381$ este un spinel invers. Estimările contribuțiilor elastice și electrostatice la energia rețelei se bazează pe presupunerea simetriei sferice a ionilor, care ar interacționa numai prin forțe coulombiene. Această presupunere e departe de a se verifica în cazul cationilor metalelor tranziționale din spinelii ferimagnetici, pentru că se face abstracție de contribuția de loc neglijabilă a unor interacții de tip câmp-cristal și a altora, mai slabe.

Pentru a complica și mai mult abordarea, sarcina și raza cationilor au efecte contrare. Astfel, principiul Verwey-Heilmann al maximizării neutralizării sarcinii, spune că: “dacă neutralizarea sarcinii trebuie să fie localizată cu precizie în jurul cationilor, atunci cationii de valență mare vor avea grade de coordinare mari pentru a fi astfel neutralizați eficient de anionii numeroși din prima sferă de coordinare”. Acest principiu se verifică pentru spinelii $A^{2+} B^{3+}$ normali, în timp ce pentru cei inverși nu se verifică. Dar cationii cu valență mare au în general raze mici și astfel,

conform primei reguli a lui Pauli¹⁷ vor “avea joc” în interstițiul dintre anioni, pentru că acest principiu spune că “odată cu creșterea valenței, devin preferabile interstițiile și gradele de coordinare mici”. Întrucât aceste două principii sunt extrase din constatări ale unor tendințe verificate experimental, tocmai această contradicție de tendințe poate explica preferința spinelilor pentru dezordine.

Tabelul I.6. Raze ionice calculate (după Goldsmith)

1+		2+		3+		4+	
Li	0,70	Mg	0,75	Al	0,55	Ti	0,68
Na	1,00	Ca	1,05	Cr	0,7	v	0,57
Ti	1,50	Mn	0,83	Mn	0,67	Mn	0,52
		Fe	0,80	Fe	0,67	Sn	0,65
		Co	0,78	Y	0,95	Zr	0,8
		Ni	0,74	In	0,95	Pb	0,7
		Cu	0,70	Sc	0,83	Rb	0,6
		Zn	0,83	V	0,75	Rh	0,65
		Cd	0,99	Ga	0,65	Os	0,65
		Sr	1,18	Ti	0,7	Ir	0,65
		Ba	1,38	Co	0,65	Pt	0,55
		Ti	0,76	La	1,15		
		Sn	1,02	Tl	0,95		
		Pb	1,18	Pr	1,09		
		Pt	0,52	Nd	1,07		
		O ²⁻	1,35	Rh	0,75		

după Standley¹¹

1.2.4. Interacția câmp-cristal

Să ne reamintim modul de ocupare cu electroni a orbitalilor câtorva din elementele care participă la formarea spinelilor (Tabelul I.7)

Tabel I.7. modul de completare a orbitalilor câtorva atomi conținuți în spineli

O	$1s^2$	$2s^2$	$2p^4$				
...							
Mg	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$			
Al	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p$		
...							
Ca	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	3d	$4s^2$
Sc	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	3d²	$4s^2$
Ti	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	3d³	$4s^2$
V	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	3d⁴	$4s^2$
Cr	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	3d⁵	$4s^2$
Mn	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	3d⁶	$4s^2$
Fe	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	3d⁷	$4s^2$
Co	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	3d⁸	$4s^2$
Ni	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	3d⁹	$4s^2$
Cu	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	3d¹⁰	$4s^2$

Tot acum este momentul să amintim modelul spațial al orbitalilor electronici (de fapt reprezentarea în spațiu a funcției de undă) pentru a sugera o mai bună imagine a interacțiilor în rețeaua spinelică (Fig.I.4).

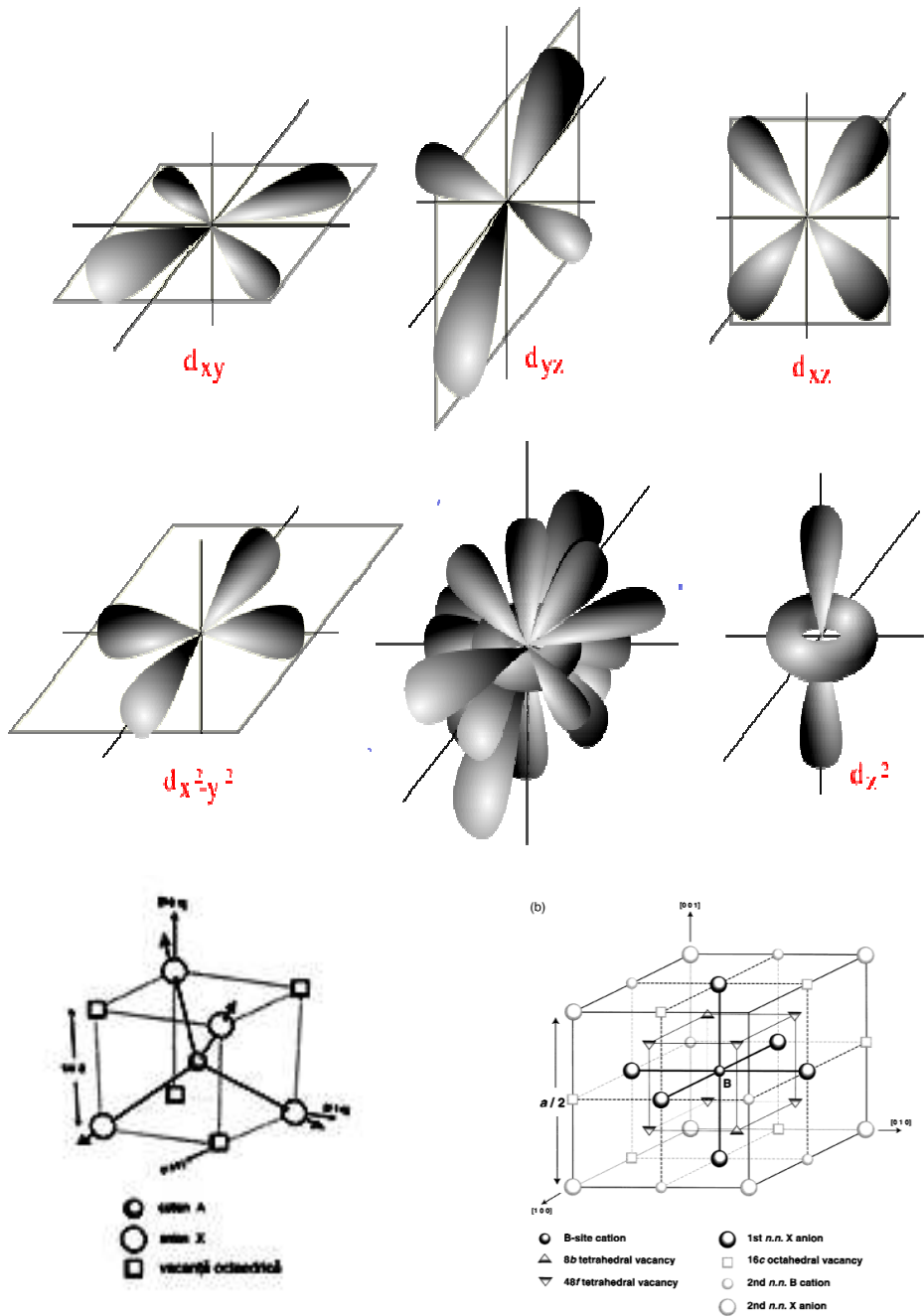


Fig. I.4. Orbitalii d ai cationilor și speciile vecine în celula cristalină spinelică

Orbitalii tip d se acomodează diferit în coordonările tetraedrică și octaedrică disponibile. În primul rând orbitalii d aliniați după sistemul cartezian de coordonate sunt mai compatibili cu o celulă octaedrică decât cu una tetraedrică. Astfel tripleta orbitalilor d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , se acomodează mai lejer în coordonarea octaedrică, la un nivel energetic mai scăzut, pentru că orbitalii se orientează pe direcții între axe și printre anionii din primul cerc de vecinătăți. Dubleta orbitalilor $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , care sunt orientați direct către anioni necesită energie mai mare pentru a se acomoda. În coordonarea tetraedrică situația se inversează

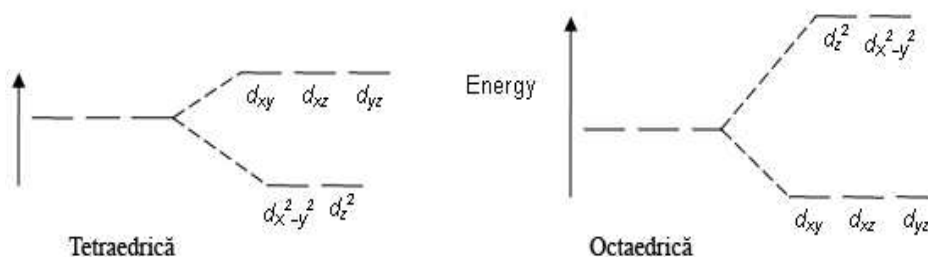


Fig. I.5. Despicarea orbitalilor d în coordonările tetraedrică și octaedrică

Există modele în imagini sugestive numai pentru orientarea orbitalilor d în cadrul celulei octaedrice, și pentru interacțiile de schimb cation-anion. Pentru conjunctura tetraedrică e greu de furnizat un model vizual care să poată fi tipărit, astfel încât vă sugerăm să vizitați site-uri ca: www.chem.uwimona.edu.jm:1104/courses/CFTpt2.html, www.upload.wikimedia.org etc.

Modul de ocupare cu electroni a orbitalilor d cu electroni și degenerările lor posibile conferă cationilor afinități diferențiate pentru pozițiile din rețea (Tabelul I.8). Se observă că Fe^{3+} e un cation fără preferință pentru una din poziții, de cea octaedrică fiind mai atras cationul Co^{2+} , ceea ce verifică situația constatată practic.

Cationii care formează spineli au 1 până la 10 electroni care populează orbitalii d, iar regula lui Hund spune că "stările cu cel mai mare $(2S+1)$ sunt cele mai stabile, iar, dintre acestea, cele mai stabile sunt cele cu L-ul cel mai mare". Astfel sunt favorizate stările cu cel mai mare spin, care prezintă cel mai mare număr de spini necompensați, la care se adaugă contribuția câmpului de liganzi înconjurător, conform Tabelului I.8.

Tabelul I.8. Energiile de stabilizare în câmp cristalin pentru cationi ai metalelor tranziționale aflați în poziții spinelice octaedrice și tetraedrice¹⁸

Numărul de electroni d	Stabilizarea câmpului cristalin în Dq		Cationii	Energia estimată ^a a preferinței pentru poziții octaedrice eV
	Octaedric	Tetraedric		
1	4	6	Ti ³⁺	0,33
2	8	12	V ³⁺	0,55
3	12	8	V ²⁺	1,37
			Cr ³⁺	2,02
4	6 ^b	4	Mn ³⁺	1,10
			Cr ²⁺	0,74
5	0	0	Fe³⁺	0,00
			Mn ²⁺	0,00
6	4	6	Co ³⁺	0,82
			Fe ²⁺	0,17
7	8	12	Co²⁺	0,09
8	12	8	Ni ²⁺	0,99
9	6 ^b	4	Cu ²⁺	0,68
10	0	0	Zn ²⁺	0,00

^aDupă McClure^b stabilizarea suplimentară Jahn-Teller

1.2.5. Defecte în structura cristalină

Ca încheiere trebuie să relevăm importanța defectelor de rețea pentru dinamica proceselor de difuzie, autodifuzie și pentru procesele de magnetizare din ferita de cobalt. Studiile pe monocristale ale acestei ferite sunt rare, ca și aplicațiile respective.

Ferita de cobalt este, între feritele policristaline, una din cele mai defectuoase. Aptitudinea ei la sinterizare este destul de redusă. Densitățile de raze X ale miezurilor sinterizate sunt imposibil de realizat în lipsa unor aditivi fondanți (SiO₂, Bi₂O₃)^{21, 22}.

Cel mai important defect de rețea este însăși suprafața, limita exterioară a cristalitului, loc în care are loc o schimbare evidentă a secvențelor interne ale sarcinilor, câmpurilor de liganzi etc. De acest defect beneficiază în special procesul de difuzie propriu-zisă, în cadrul

unor amestecuri, sau al unor specii adăugate peste o stoichiometrie deja existentă. S-a constatat că, în timpul presinterizării, când e tratat termic amestecul de microcristale ale oxizilor pentru obținerea feritei, primele zone în care apare ferita la nivelul microcristalelor oxidice este suprafața acestora. Culoarea amestecul pulverulent se schimbă din roșu (culoare a oxidul feric, care participă cu cca. 70% în orice ferită) în complet negru când gradul de formare a feritei e încă sub 50%, dar măcinarea în această fază produce o pulbere de culoare roșie, tipică oxidului feric. Explicația evidentă e spargerea în cursul măcinării a micro-cristalelor care mai conțin în centru o porțiune importantă de oxid feric acoperită complet de ferita de culoare neagră în curs de formare.

În ferita de cobalt complet formată pentru utilizări comune ajungem rareori să vorbim despre defecte propriu-zise de rețea, punctuale, lineare și de suprafață, pentru că predomină defectele de volum (vezi **Cap.II, Fig. II.5 (a) și (b)**). Abordarea acestor defecte e parametrizată la nivel pragmatic prin porozitate, densitate, contracție etc.

Defectele de rețea cele mai relevante pentru ferita de cobalt sunt modificări locale ale distribuției (densității) ideale a speciilor constitutive ale rețelei. Cele mai importante defecte din acest punct de vedere sunt cele care privesc distribuția speciilor cele mai puțin numeroase în rețea. În cazul nostru specia cea mai rară în rețea e cationul Co^{2+} , iar datele din literatură susțin importanța concentrației locale a acestor ioni pentru procese de magnetizare¹⁹.

BIBLOGRAFIE

- ¹ W. H. Bragg, "The Structure of the Spinel Group of Crystals," *Philos. Mag.*, **30** [176] pp.305–315 (1915)
- ² S. Nishikawa, "Structure of Some Crystals of the Spinel Group," *Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo*, **8**, pp.199–209 (1915)
- ³ K. E. Sickafus, John M. Willis, "Structure of Spinel", ", *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (12) pp.3279-30292 (1999)
- ⁴ R. W. G. *Wyckoff*, "*Crystal Structures*" Interscience Publishers, N.Y. (**1951**).
- ⁵ E.J. W. Verwey , E.L. Heilmann, "Physical Properties and Cation Arrangements of Oxides with Spinel Structures", *J. Chem. Phys.*, **15** (4) pp.174-80 (1947)
- ⁶ T. F. W. Barth , E. Posnjak, "Spinel Structures: With and Without VariateAtom Equipoints," *Z. Kristallogr.*, **82**, pp.325– 341 (1932).
- ⁷ A. Trestman-Matts, S.E. Dorris, T.O Mason "Thermoelectric Determination of Cation Distribution in $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ ",*J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [1] pp.69-74 (1984)
- ⁸ Mark de Guire, Gretchen Kalonji, Robert C. O’Handley, "Cation Distributions in Rapidly Solidified Cobalt Ferrite", *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (10) pp.3002-3006 (1990)
- ⁹ E. Brun, S. Hafner, P. Hartmann, F. Laves, "Elektrische Quadrupolwechselwirkungvon 27Al und Kationenverteilung in Spinell (MgAl_2O_4)," *Naturwissenschaften*, **47**,pp. 277-277 (1960).
- ¹⁰ U. Schmocker, F. Waldner, "The Inversion Parameter with Respect to the Space Group of MgAl_2O_4 Spinel," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **9**, pp.L235–L237 (1976).
- ¹¹ K.J. Standley, "Oxide Magnetic Materials", Clarendon Press Oxford, 1972
- ¹² N. N. Greenwood, "Ionic Crystal Lattice Defects and Non-Stoichiometry", Butterworths, London, U.K., 1970.
- ¹³ Wang Y.C., Ding J., Yin J.H., Liu B’H., Yi J.B. și Yu S. "Effects of heat treatment and magnetoannealing on nanocrystalline Co-ferrite powders", *Journal of Appl. Phys.* **98**, pp. 1-7, 124306 (2005)
- ¹⁴ J.M. Robertson și A.J. Pointon, "*Solid State Communications*", **4**, pp.257-259 (1966)

-
- ¹⁵ P.P. Ewald "Die Berechnung Optischer und Elektrostatisher Gitterpotentiale", *Ann. Phys., (Leipzig)*, 64, pp. 253-287 (1921)
- ¹⁶ E. Posnjak, T. F. W. Barth, "A New Type of Crystal Fine-Structure: Lithium Ferrite ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)", *Phys. Rev.*, **38**, pp. 2234-2239 (1931).
- ¹⁷ L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
- ¹⁸ Raul Valenzuela, "Magnetic Ceramics", Cambridge University Press, 1994
- ¹⁹ S. Iida, H. Miwa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, pp. 2505-2509 (1966)
- ²⁰ J. M. Recio, R. Franco, A. Martín Pendas, M. A. Blanco, L. Pueyo, Y. Ravindra Pandey, "Theoretical explanation of the uniform compressibility behavior observed in oxide spinels", *Physical Review B*, **63**, pp. 18410-1-18441-7 (2001)
- ²¹ M. Feder, N. Teoharie, V. Vîlceanu, G. Buf, E. Segal, S. Zamfir, D. Crişan, N. Drăgan, "The effect of Bi_2O_3 additions on microstructure and magnetic properties of MnZn ferrite", *Balkan Phys. Lett. Proc. Suppl.* vol. 5, pp. 2095-2098, (1997)
- ²² P. Andrei, O. F. Căltun, C. Păpuşoi, A. Stancu, M. Feder, "Losses and magnetic properties of Bi_2O_3 doped MnZn ferrites", *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 196-197, pp. 362-364, (1999)

II. Prepararea feritelor spinelice policristaline

II.1 Introducere

Prepararea feritelor policristaline cu proprietăți optime este considerată dificilă și complexă¹.

În producția de serie a ceramicii magnetice, problema cea mai importantă a fost și este reproductibilitatea proprietăților. Dificultățile apar datorită faptului că multe din proprietățile necesare pentru aplicațiile feritelor nu sunt intrinseci (volumetrice), ci extrinseci (dependente de microstructură). Aceasta înseamnă că feritele nu sunt definite complet prin compoziția chimică și prin tipul structurii cristaline, ci trebuie cunoscuți și controlați parametrii săi microstructurali, cum sunt: densitatea, porozitatea și distribuția sa intra- sau intergranulară, dimensiunea granulelor. Din prima categorie de proprietăți fac parte: constanta de anizotropie, coeficientul de magnetostricțiune, temperatura Curie, căldura specifică, permitivitatea dielectrică, magnetizația de saturație etc. Ca exemple de proprietăți sensibile la microstructura cristalină se pot aminti: conductibilitatea electrică, conductibilitatea termică, forma curbei de histerezis și rezistența mecanică. Această împărțire este însă foarte relativă și convențională, deoarece este greu de găsit o proprietate care să nu depindă absolut deloc de imperfecțiunile microstructurale.

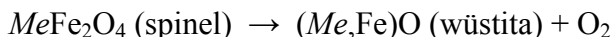
Cauzele acestor dificultăți se află în combinația extrem de complexă a factorilor care influențează proprietățile feritelor, cum sunt :

- compoziția chimică a șarjei;
- starea fizico-chimică inițială a șarjei;
- caracterul transformărilor ce au loc în timpul proceselor de tratament termic de calcinare (presinterizare) și sinterizare.

Complexitatea preparării feritelor constă în faptul că, de obicei, este necesară obținerea simultană a valorilor optime a două sau mai multe proprietăți, care depind fiecare de anumiți parametri microstructurali. În acest caz, parametrii procesului de sinterizare, cum sunt: viteza de încălzire, temperatura maximă de sinterizare, timpul de menținere la

această temperatură, viteza de răcire, conținutul de oxigen al atmosferei de tratament termic, trebuie astfel aleși încât să se realizeze combinația cea mai avantajoasă între valorile proprietăților de interes.

Aproape toate feritele se descompun dacă sunt încălzite la temperatura de topire în condiții normale (aer sau oxigen la $P_{O_2} = 1\text{ bar}$), datorită disocierii oxigenului la temperaturi ridicate, ionii Fe^{3+} reducându-se la Fe^{2+} :



În prezența fazei spinelice temperatura de disociere a Fe_2O_3 este micșorată considerabil, deoarece Fe_2O_3 se dizolvă în $MeFe_2O_4$ cu formare de ioni Fe^{2+} și vacanțe de cationi².

Jung I-H și colab.³ prezintă o modelare termodinamică a diagramelor de faze și a proprietăților termodinamice ale sistemului oxidic Fe-Co-O. Diagrama de faze calculată pentru 1200°C și $P_{O_2} = 100$ bar arată că în acest sistem oxidic se pot găsi următoarele faze stoechiometrice și soluții :

- zgură (topitură de faze oxidice) : $CoO-FeO-Fe_2O_3$;
- cobaltowüstită : $CoO-FeO-Fe_2O_3$;
- spinel: Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$, Co_3O_4 și $(Co^{2+}, Co^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+})_{tetraedric} [Co^{2+}, Co^{3+}, Fe^{2+}, V_a]_{octaedric}O_4$, unde V_a = vacanțe de oxigen;

- aliaj lichid Fe-Co;
- hematită $\alpha\text{-Fe}_2O_3$.

Această comportare explică de ce feritele, pentru care compoziția de faze influențează în mare măsură proprietățile de interes, nu pot fi prelucrate la formele necesare prin topire și turnare, ca în cazul metalelor și aliajelor².

În general, fabricarea miezurilor din ferite policristaline poate fi împărțită în 4 etape principale:

1. Prepararea pulberii de ferită.
2. Formarea compactilor (miezurilor crude).
3. Sinterizarea.
4. Prelucrarea la forma și dimensiunile finale a miezurilor sinterizate.

II.2. Prepararea pulberilor de ferite

Au fost propuse numeroase metode pentru sinteza pulberilor de ferite, o astfel de diversitate putând fi atribuită dificultăților de obținere a unei compoziții în stare solidă omogenă, constituită din particule de anumite dimensiuni și prezentând caracteristici fizico-chimice cât mai apropiate de cele ideale, prezentate în Tabelul II.1⁴.

Tabelul II.1. Caracteristicile ideale ale pulberilor de ferită

- | |
|---|
| 1. Dimensiuni mici ale particulelor (submicronice) |
| 2. Distribuție îngustă a dimensiunilor particulelor |
| 3. Particule ușor dispersabile |
| 4. Particule cu forme echiaxiale |
| 5. Puritate chimică ridicată |
| 6. Compoziție omogenă |

Alegerea metodei de preparare a pulberilor de ferite depinde de :

- materiile prime disponibile;
- proprietățile miezurilor sinterizate necesare pentru diferitele aplicații;
- scara de preparare (laborator, microproducție, serie);
- mijloacele tehnice disponibile.

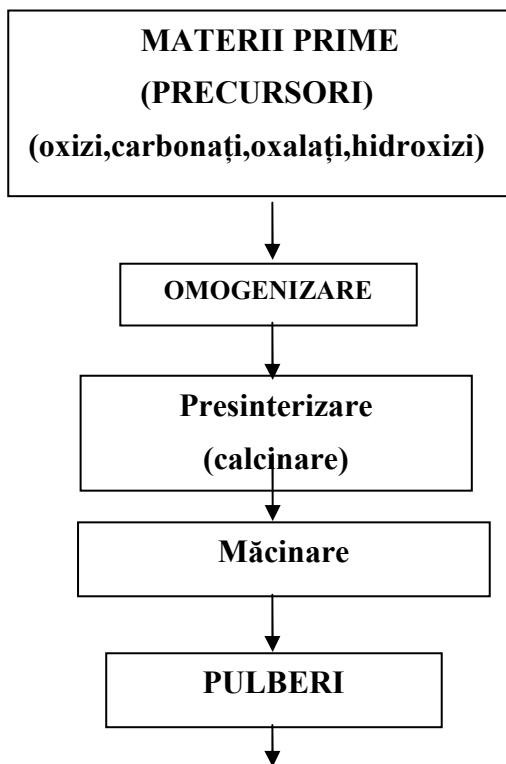
Principalele procedee de preparare a pulberilor de ferite pot fi cuprinse în două categorii⁵ :

- a. procedeul ceramic convențional;
- b. procedee neconvenționale:
 - metoda coprecipitării;
 - metoda coprecipitării și oxidării;
 - metoda hidrotermală ;
 - metoda combustiei;
 - metoda disociației termice a sărurilor;
 - metoda sărurilor topite;

- metoda sol-gel ;
- metoda activării mecanice;
- metoda emulsiei;
- pulverizare în plasmă.

II.2.1. Procedeul ceramic convențional

Prin procedeul ceramic convențional (Fig.II.1), pulberea de ferită este obținută prin reacții în fază solidă la temperaturi relativ ridicate, a oxizilor sau a compușilor care se descompun termic în oxizi (carbonați, azotați, sulfati, oxalați etc.), anterior omogenizați în cantitățile corespunzătoare compoziției chimice dorite și conținutului în substanța utilă. Este metoda utilizată pentru fabricarea feritelor la scară industrială, putând conduce la cantități mari de pulberi de ferită, cu randamente ridicate și costuri minime.



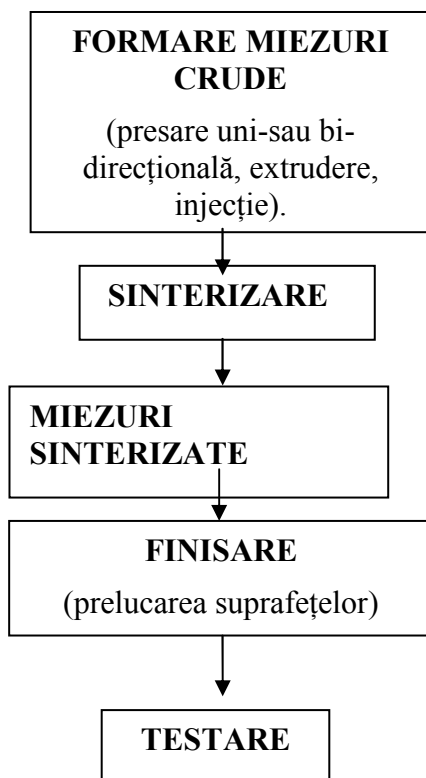


Fig II.1. Fluxul de realizare a miezurilor din ferite prin procedeul ceramic convențional

II.2.1.1. Materii prime

Reproductibilitatea caracteristicilor miezurilor din ferite obținute prin această metodă depinde în mare măsură de utilizarea unor materii prime (precursori) selectate după:

- puritatea chimică,
- proprietățile morfologice (dimensiunea medie a particulelor, distribuția dimensiunilor particulelor, suprafața specifică, aglomerarea particulelor),

Valorile acestor caracteristici trebuie să prezinte o variație cuprinsă într-un anumit domeniu⁵. Este evident că practic o satisfacere a tuturor condițiilor nu este posibilă decât în anumite limite.

Puritatea chimică și conținutul de impurități din materiile prime sunt determinate cu ajutorul analizelor chimice și fizico-chimice. Caracteristicile morfologice sunt determinate cu ajutorul microscopiei electronice, analizei prin sedimentare, metodei BET de determinare a suprafeței specifice prin adsorbția azotului, sau prin noi metode, cum este aceea propusă de Zaspalis *și colab.*⁶, bazată pe curgerea gazelor prin mediile poroase.

Strivens și Chol⁷ recomandă ca materiile prime utilizate la fabricarea feritelor să prezinte următoarele caracteristici:

- componenții majori vor fi preferabil în formă de oxizi (Fe_2O_3 , Co_3O_4 , ZnO , Mn_3O_4 , NiO etc.) ;
- nivelul impurităților va fi cât mai redus (de ex. pentru Fe_2O_3 suma impurităților $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ va fi $< 0.8\%$ în greutate) ;
- forma particulelor de oxizi preferată este rotundă sau, în general, sferică și nu aciculară sau complexă;
- suprafețele specifice ale oxizilor vor fi cuprinse între $3\text{-}10 \text{ m}^2/\text{g}$;
- distribuția dimensiunilor particulelor va fi cât mai îngustă.

II.2.1.2. Omogenizarea

Omogenizarea materiilor prime se poate face prin 3 procedee:

1. omogenizarea uscată a pulberilor;
2. omogenizarea în mediu umed (apă, solvenți organici), utilizând un omogenizator cu palete;
3. omogenizarea în mediu umed (apă, solvenți organici) în mori cu bile.

Problema principală este de a evita fenomenul de sedimentare, astfel ca amestecul de materii prime să prezinte o compoziție constantă. Datorită diferențelor de densitate sau dimensiuni de particule, în procesele uscate dez-omogenizarea poate să apară în timpul transportului sau stocării. În procesele umede, cele mai utilizate, sedimentarea în timpul uscării sau filtrarea selectivă a șlamului rezultat pot conduce la modificări compoziționale.

II.2.1.3. Presinterizarea (calcinarea)

Amestecurile omogenizate de materii prime sunt supuse operației de presinterizare (calcinare) care are scopul de a realiza , prin reacții în fază

solidă, de obicei în aer, la temperaturi cuprinse între 800-1100°C pentru cele mai multe sisteme de tipul $MeO-Fe_2O_3$, următoarele obiective :

- interacția oxizilor și formarea feritei;
- omogenizarea materialului calcinat;
- controlul contracției și densificării în timpul tratamentului termic final de sinterizare.

În general, morfologia feritei formate prin calcinare este determinată de mecanismul de reacție și de caracteristicile fizico-chimice ale reactanților. La începutul reacției componentul mai mobil difuzează la suprafața componentului mai inert, realizând astfel ”acoperirea” acestuia. La ridicarea în continuare a temperaturii, conform teoriei lui Huttig⁸, urmează stadiul de activare în urma formării „cvasimoleculelor”, a peliculelor moleculare superficiale, apoi dezactivarea peliculelor moleculare de suprafață, reactivarea în urma difuziei în volum, formarea produsului cristalin de reacție și, în sfârșit, etapa ordonării structurii (eliminarea defectelor rețelei cristaline a compusului nou format). Grosimea stratului de reacție crește pe măsură ce reacția progresează. Continuarea reacției devine astfel dependentă de posibilitatea difuziei a cel puțin unuia din reactanți prin stratul de produs de reacție. În măsura în care există o rețea cristalină continuă și ordonată, condițiile de difuzie sunt determinate de legile generale ale difuziei⁹. Însă, în cea mai mare parte a timpului de desfășurare a reacției, structura produsului nou format nu este la nivelul de ordonare care să poată fi caracterizat numai prin concentrații de echilibru a defectelor termice la o anumită temperatură. După cum subliniază Welsh¹⁰, formarea produsului are loc deseori în condiții care fac dificilă cristalizarea și ca atare, este deosebit de probabilă apariția a numeroase defecte de rețea. Unele defecte de rețea pot fi de aceeași natură ca și defectele reversibile în stare de echilibru termodinamic (de ex. vacanțe), dar în număr mult mai mare. În aceste condiții și procesul de difuzie poate decurge cu o viteză mult mai mare. Dimensiunea foarte redusă a cristalitelor de produs de reacție și asamblarea lor imperfectă, existența dislocațiilor și fisurilor în cristale, creșterea importantă a unor suprafețe interfazale cu defecte, pot duce la o intensificare deosebită a difuziei. O difuzie astfel mărită poate juca un rol predominant în asigurarea transportului de material în raport cu difuzia determinată de cantitatea relativ redusă de defecte reversibile, caracteristică structurilor cristaline bine organizate a solidelor. Luarea în considerare a aspectelor strict structurale ale stratului de produs de reacție

este însă îngreunată de faptul că starea cu defecte structurale a acestuia se modifică în timpul reacției pe măsura evoluției ”stărilor intermediare” către structura cristalină finală a produsului.

Temperatura optimă de calcinare, care să conducă la aceeași densitate volumetrică a pulberii presinterizate, variază în funcție de caracteristicile materiilor prime, în special a Fe_2O_3 , care este componentul cu cea mai mare pondere în compoziția feritelor. Astfel, temperatura de calcinare va fi mai mică dacă oxidul de fier are o suprafață specifică relativ mare, din cauza tendinței crescute de auto-sinterizare a particulelor cu dimensiuni reduse. Intervalul de temperaturi de calcinare este limitat spre temperaturile joase de necesitatea formării fazei de spinel într-o proporție optimă, iar spre temperaturile ridicate, de creșterea cristalitelor și duriității aglomeratelor, care vor necesita un timp mai mare de măcinare și care pot conduce la o distribuție largă a dimensiunilor particulelor măcinate și generarea unei creșteri discontinue a granulelor în timpul sinterizării⁷.

Radwan și El-Shobaky¹¹ au studiat reacția între fazele solide $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și $\text{CoCO}_3\cdot\text{Co}(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Curbele de analiză termică arată că temperatura de descompunere a carbonatului bazic de cobalt este $\sim 312^\circ\text{C}$, iar descompunerea termică a oxidului de cobalt, după reacția :



are loc la $\sim 890^\circ\text{C}$. Analizele prin difracție de raze X (RX) și spectroscopie în IR, arată că încălzirea amestecului în continuare la 1000°C , timp de 6 ore, nu este suficientă pentru a asigura conversia integrală în CoFe_2O_4 . Doparea amestecului de reacție cu Al_2O_3 în proporție de 1,5% moli asigură o conversie de 100% a oxizilor de fier și cobalt în faza spinelică.

Călțun și colab.¹² au constatat că substituțiile cu mangan sau siliciu în CoFe_2O_4 favorizează formarea fazei tip spinel în amestecurile omogenizate de materii prime ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și Co_3O_4) calcinate în condiții similare.

Într-un alt studiu, Călțun și colab.¹³ au cercetat influența morfologiei Co_3O_4 asupra formării și proprietăților feritelor de cobalt. În acest scop au utilizat două specimene de oxid de cobalt : tipul A, format din particule cu dimensiuni mari și tipul B, cu particule fine, ale căror

spectre de difracție RX și caracteristici ale cristalitelor sunt prezentate în Fig.II.2, respectiv Tabelul II.2.

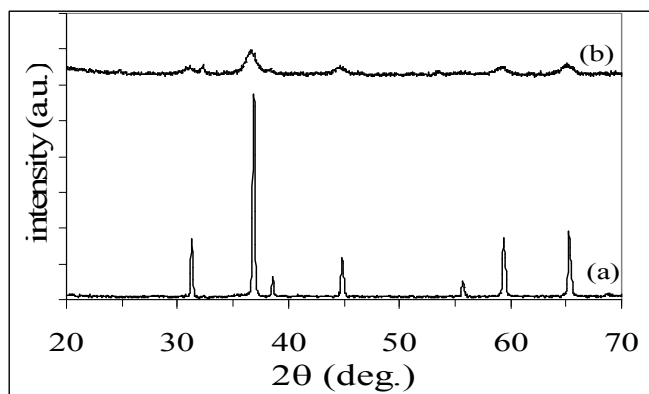


Fig.II.2. Spectrele de difracție RX (CuK α) ale:

a) Co_3O_4 tip A și b) Co_3O_4 tip B.

Tabelul II.2. Caracteristicile particulelor de oxizi de cobalt

Proba	Dimensiunile cristalitelor (nm)	Dimensiunile celulei elementare* a_o (Å)
Co_3O_4 tip A	~46	8,0731
Co_3O_4 tip B	~12	8,0723

* valoarea teoretică: 8.0850 Å

Amestecurile omogenizate de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și Co_3O_4 tip A, respectiv B corespunzătoare compozițiilor chimice CoFe_2O_4 și $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, au fost calcinate la 900°C, timp de 5 ore, în aer.

Spectrele de difracție RX ale probelor calcinate sunt prezentate în Fig.II.3. Dimensiunile celulelor elementare ale rețelelor cristaline tip spinel sunt apropiate, dar mai mici decât valoarea teoretică pentru CoFe_2O_4 : $a_o = 8.38\text{Å}$ ⁵.

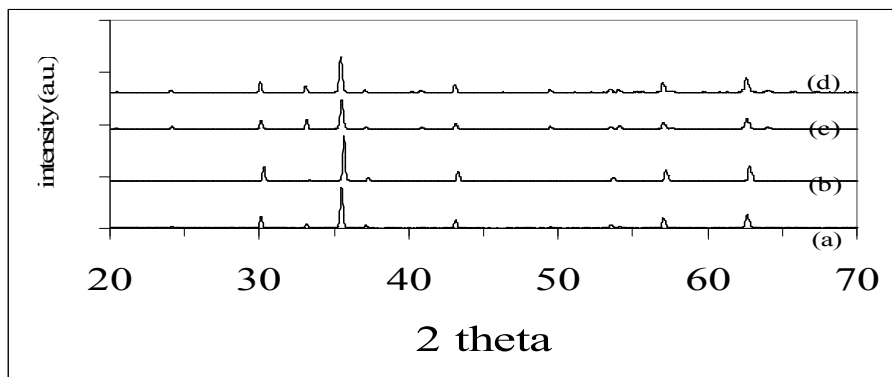


Fig.II.3. Spectrele de difracție RX (CuK α) ale: a) CoFe₂O₄ cu Co₃O₄ tip B, b) CoFe₂O₄ cu Co₃O₄ tip A, c) Co_{0,8}Fe_{2,2}O₄ cu Co₃O₄ tip B, d) Co_{0,8}Fe_{2,2}O₄ cu Co₃O₄ tip A

Tabelul II.3. Caracteristicile feritelor de cobalt calcinate

Proba	Dimensiunea celulei elementare a_o (Å)	Densitatea d_{RX}^* (g/cm ³)	Faze prezente
CoFe ₂ O ₄ (Co ₃ O ₄ tip A)	8.3782	5.30	97.20% spinel 2.80% hematită
CoFe ₂ O ₄ (Co ₃ O ₄ tip B)	8.3742	5.30	86.90% spinel 13.10% hematită
Co _{0,8} Fe _{2,2} O _{4+δ} (Co ₃ O ₄ tip A)	8.3701	5.33	77.10% spinel 22.90% hematită
Co _{0,8} Fe _{2,2} O _{4+δ} (Co ₃ O ₄ tip B)	8.3786	5.32	67.10% spinel 32.90% hematită

$d_{RX} = 8M / Na_o^3$, unde M = masa moleculară a feritei și N = numărul lui Avogadro

Analizând proporția fazelor prezente în Tabelul II.3, se constată că procentul de fază spinel formată în condițiile date, este evident mai mică în cazul utilizării Co_3O_4 cu suprafața specifică mare. Spectrele Mössbauer ale celor două tipuri de probe de CoFe_2O_4 pun în evidență o distribuție diferită a ionilor de fier pe cele două poziții cristalografice¹². Astfel, în timp ce spectrul Mössbauer a CoFe_2O_4 cu oxid de cobalt tip A este foarte apropiat de cel prezentat de Sebastian și colab.¹⁴, parametrii spectrului CoFe_2O_4 cu oxid de cobalt tip B pun în evidență o proporție crescută a Fe^{3+} în pozițiile octaedrice.

II.2.1.3.1. Termodinamica reacțiilor de formare a feritelor

În continuare vor fi prezentate unele noțiuni privind termodinamica și cinetica reacțiilor în fază solidă, evidențiind aspectele specifice formării feritelor.

Considerațiile generale cu privire la determinarea sensului unei reacții chimice și a condițiilor de stabilire a echilibrului chimic pot fi aplicate și la reacțiile idealizate ce se desfășoară între fazele solide cu formare de oxizi magnetici.

Conform principiilor termodinamicii, o reacție chimică tinde să aibă loc în sensul creșterii entropiei S (creșterea dezordinii interne) și a scăderii entalpiei H (degajare de căldură).

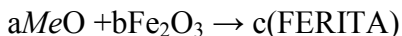
Funcția termodinamică care unește aceste două mărimi este entalpia liberă (potențialul termodinamic izobar) G :

$$G = H - TS$$

unde T este temperatura absolută.

În condiții izoterm-izobare pot decurge spontan și sunt ireversibile numai procesele chimice care duc la scăderea entalpiei libere a sistemului ($\Delta G_{P,T} < 0$), pentru ca la echilibru entalpia liberă să ajungă la un minim și variația ei să fie nulă ($\Delta G_{P,T} = 0$)¹⁵.

Entalpia liberă a unui proces chimic este egală cu diferența dintre suma entalpiilor libere a produșilor de reacție și cea a reactanților. Astfel, pentru reacția generală de formare a feritelor prin o reacție de tip adiție:



variația entalpiei libere în condiții standard este dată de următoarea relație:

$$G_{298}^0 = c\Delta G_{298(\text{FERITA})}^0 - (a\Delta G_{298\text{MeO}}^0 + b\Delta G_{298\text{Fe}_2\text{O}_3}^0)$$

Apoi, cu ajutorul relațiilor care redau dependența de temperatură a căldurii de reacție (H) și a entropiei (S):

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta c_p/T) dT$$

se poate calcula entalpia liberă a procesului la temperatura T:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \int_{298}^T (\Delta c_p/T) dT$$

unde : Δc_p = capacitatea calorică molară la presiune constantă și are forma :

$$c_p = A + BT + CT^2 + \dots$$

unde A, B, C, reprezintă constante, iar T = temperatura absolută în K ¹⁶.

Din valorile calculate ale entalpiei libere se poate decide asupra posibilității de realizare a reacției chimice, deci dacă producții doriți pot fi obținuți. În cazul în care între reactanți sunt posibile mai multe reacții (deci pentru fiecare $\Delta G < 0$), din punct de vedere termodinamic va fi mai probabilă reacția care va prezenta valoarea absolută a entalpiei libere ($|\Delta G|$) cea mai mare. În Tabelul II.4 sunt prezentate valorile entalpiei libere pentru reacțiile de formare a unor ferite spinelice¹.

Tabelul II.4. Variația cu temperatura a entalpiei libere ($\Delta G_T = A + BT$ kcal/mol) pentru reacții de tipul $\text{MeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MeFe}_2\text{O}_4$

Me	A	B.10 ³	Intervalul de temperatură (°K)	ΔG_T (T°K) (kcal/mol)
Mg	-5,75	+0,32	1100-1700	-5,40 (1100)
Mn	-9,70	+0,25	1273-1473	-9,38 (1300)
Co	-5,40	-3,20	900-1200	-8,92 (1100)
Ni	-4,75	-1,00	1173-1473	-5,85 (1100)
Zn	-4,56	-0,27	1073-1373	-4,86 (1100)

Spre deosebire de reacțiile în gaze, soluții sau topituri, unde reactanții și produșii se găsesc într-o singură fază, în cazul reacțiilor în fază solidă, aceștia se găsesc ca faze distincte în sistem. Între aceste faze variațiile de entropie sunt relativ mici și se poate afirma că în faza solidă sunt termodinamic posibile numai reacțiile exoterme ($\Delta H < 0$).

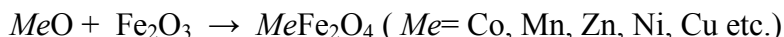
O altă deosebire esențială față de reacțiile în fază gazoasă sau lichidă este aceea că, în sistemele în care reacțiile se desfășoară în fază solidă, acestea sunt totale, reacțiile decurgând până la consumarea unuia din reactanți.

În concluzie, rezultatele studiilor termodinamice ale reacțiilor ideale în fază solidă ne permit:

- să stabilim în principiu posibilitatea și direcția probabilă a reacției, prin semnul și variația mărimii ΔG^0 . Reacția va decurge spontan în direcția în care valoarea entalpiei libere este negativă ;
- să analizăm comparativ probabilitatea evoluției unor reactanți în fază solidă și stabilirea compușilor rezultați. Comparând valoarea energiei libere în funcție de raportul componentelor inițiali, acea reacție pentru care valoarea ΔG^0 este minimă va fi cea mai probabilă, conducând la formarea compusului cel mai stabil.

II.2.1.3.2. Cinetica reacțiilor de formare a feritelor

Reacțiile de formare a feritelor au loc prin contradifuzia cationilor prin stratul de produs de reacție (ferita), astfel încât să se păstreze neutralitatea electrică, conform ecuației :



pentru formarea feritelor cu structura cristalină tip spinel. Cele două procese de bază implicate în reacția solid-solid sunt:

- transportul reactanților prin stratul nou format de ferită;
- reacția chimică la interfața reactant / ferită.

Vitezele relative ale acestor două procese sunt cele care determină viteza generală a reacției.

S-a constatat că în majoritatea reacțiilor între solide viteza reacției chimice pe interfețe este mult mai mare, astfel că transportul reactanților prin stratul de produs de reacție prin difuzie, joacă rolul determinant în stabilirea vitezei de reacție¹⁷.

Exprimat în formă matematică:

$$dy / dt = k / (y+b) \quad (\text{II.1})$$

unde: y = grosimea stratului de produs de reacție;

t = timpul de reacție ;

k, b = constante.

Relația (II.1) include ambele procese implicate. Astfel, pentru valori mici ale grosimii stratului de produs de reacție, rezultă:

$$dy / dt = k / b$$

care după integrare devine :

$$y = k' t \quad (\text{II.2})$$

Pentru valori mai mari ale lui y , indicând o cantitate mare de produs de reacție formată, relația (II.1) devine:

$$dy / dt = k / y$$

care prin integrare devine:

$$y^2 = k'' t \quad (\text{II.3})$$

Relația (II.3) este cunoscută ca legea parabolică și este corectă pentru procesele controlate de difuzie.

La temperaturi obișnuite, viteza transformărilor chimice în faza solidă este foarte mică sau chiar nulă. Mobilitatea crescută a particulelor constituate la ridicarea temperaturii este premisa principală pentru transformările în faza solidă. La suprafața de contact a fazelor se formează stratul de produs nou. Din acest moment, viteza reacției este determinată de viteza de difuzie a reactanților prin acest strat de produs. Viteza de difuzie a cationilor, deci viteza de reacție, este dependentă de concentrația defectelor de rețea cristalină (vacanțe și interstițiale), care la rândul lor depind de temperatura și presiunea parțială a oxigenului în timpul reacției.

Viteza globală a reacției în faza solidă poate fi definită ca variația în funcție de timp a grosimii sau greutateii stratului de produs sau, mai simplu, prin variația gradului de transformare în funcție de timp.

În cazul reacțiilor între particulele de pulberi de oxizi se consideră amestecul omogenizat ca un ansamblu format din un număr mare de cupluri de difuzie. Viteza de reacție în cazul formării feritelor din amestecuri de oxizi depinde de diferiți parametri, cum sunt: temperatura, dimensiunile și distribuția particulelor de oxizi reactanți, densitatea,

presiunea parțială de oxigen (gradienții de concentrație în stratul de reacție sunt mai mari la presiuni parțiale de oxigen mai mici). De aceea trebuie subliniat că expresiile cinetice derivate din vitezele globale (generale) de reacție sunt insuficiente pentru a caracteriza mecanismul de reacție cu destulă precizie. Faptul că în cursul unei reacții în fază solidă se suprapun mai multe procese elementare, face ca viteza globală să fie determinată de aceea a procesului individual care are loc cu viteza cea mai mică. Dat fiind faptul că viteza reacției chimice propriu-zise este în general mult mai mare decât vitezele celorlalte procese și că difuzia prin stratul de produs este în general procesul cel mai lent, în studiul cineticii reacțiilor în fază solidă se ține seama în primul rând de procesele de difuzie.

Contactul dintre reactanți este determinat de condițiile inițiale din amestecul de pulberi numai în momentul de start al reacției. Într-o pulbere turnată liber (având porozitatea ~50%) suprafața de contact reprezintă doar o fracțiune de 10^{-5} până la 10^{-6} din suprafața totală a particulelor, diversele metode folosite pentru compactizare ducând la o anumită mărire a acestei proporții fără a putea însă realiza nici pe departe un contact la nivelul celor realizate în soluții sau gaze.

Considerând că reacția este controlată prin difuzia reactanților prin stratul de produs al reacției, au fost elaborate o serie de ecuații cinetice, considerând îndeplinite următoarele condiții principale:

- particulele sunt considerate sferice;
- substanța care difuzează acoperă rapid particulele cu un strat continuu de produs în stadiul inițial al reacției;
- în continuare reacția are loc prin difuzia în volum a speciilor reactante mobile prin acest strat de produs de reacție;
- în orice punct al zonei de reacție există echilibru termodinamic.

Trebuie subliniat faptul că în timpul reacțiilor între corpurile solide are loc o schimbare neconținută a contactului între suprafețele substanțelor care reacționează. Valorile vitezelor proceselor elementare pot să se schimbe. În diferite stadii și în diferite condiții de desfășurare ale unuia și aceluiași proces pot fi valabile diferite ecuații cinetice.

Au fost elaborate mai multe ecuații cinetice diferențiale care descriu reacțiile cu participarea fazelor solide, care pot fi considerate cazuri particulare ale ecuației cinetice generale :

$$d\alpha/dt = k\alpha^n [- \ln(1-\alpha)]^p \quad (\text{II.4})$$

unde α = gradul de transformare (conversie) la timpul t .

O trecere în revistă a cineticii formale a reacțiilor în amestecuri de pulberi este prezentată în volumul¹⁸.

Cea mai cunoscută ecuație care descrie reacția între pulberi este ecuația lui Jander :

$$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 = k't \quad (\text{II.5})$$

unde $k' = kt/r_o^2$, r_o fiind raza particulei care se acoperă cu stratul de produs de reacție, iar k este direct proporțională cu coeficientul de difuzie D și concentrația C_o a componentei difuzante la interfața produs de reacție/oxid.

Komatsu¹⁹ a luat în considerare condițiile de contact între reactanți, arătând că premisa pentru ecuația lui Jander, conform căreia componentul "acoperit" (mai inert) este complet înconjurat de particulele mai mici ale celui alt reactant, similar înconjurării sale de o "baie" de topitură, nu este reală. Într-un sistem de reactanți cu particule sferice și egale, numărul maxim de puncte de contact ale unei particule cu cele învecinate poate fi de 12, pentru a realiza densitatea maximă de împachetare. Luând în considerare geometria contactelor, numărul teoretic al contactelor posibile între particulele de pulberi și modul cum valoarea reală evoluează spre acest număr în funcție de gradul de omogenizare și caracteristicile concrete ale sistemului de reactanți, s-a obținut o ecuație de tipul :

$$1-(1-\alpha)^{2/3}=kt \quad (\text{II.6})$$

În acest caz constanta de viteză k este dependentă de temperatura T , raportul razelor particulelor celor doi reactanți a și raportul de amestecare x :

$$k(T, a, x) = k^0(T) (ax / 1+ax)^m \quad (\text{II.7})$$

unde m este un parametru care exprimă diferența dintre starea de împachetare a particulelor în sistemul ideal și cel real ($m>1$). Când $m=0$, este aplicabil modelul lui Jander.

Shimizu și Hao²⁰ au dezvoltat pentru amestecurile binare de oxizi ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$) un model sferic concentric care stabilește o corelare cantitativă între viteza de reacție și numărul de puncte de contact între particule în cazul difuziei unidirecționale și a sistemelor cu contradifuzie.

Este de remarcat că, deși au fost propuse mai multe tipuri de ecuații pentru viteza de reacție în faza solidă, cea mai mare parte a sistemelor oxidice studiate până în prezent sunt cel mai bine descrise de către ecuația lui Jander, prima ecuație cinetică pentru astfel de procese dedusă încă din 1927²¹.

II.2.1.4. Măcinarea

Măcinarea produsului presinterizat asigură obținerea unei pulberi de ferită având proprietăți corespunzătoare pentru presare (de ex. compresibilitatea) și sinterizare. S-a arătat că densificarea în timpul sinterizării este puternic dependentă de parametrii operației de măcinare²².

Măcinarea se poate face în mori cu bile în mediu umed, sau uscat în mori vibratoare. În general se obțin dimensiuni ale particulelor de ordinul 1-10 μ m. Dacă particulele sunt mai mari, ferita obținută poate avea spații intergranulare mari, ducând la reducerea densității.

În general, o pulbere constă din un număr foarte mare de particule distincte, care se ating între ele cu o parte foarte redusă din suprafața lor (Tabelul II.5). Utilizarea practică a pulberilor măcinate impune cunoașterea unor parametri specifici, cum sunt: compoziția granulometrică și densitatea aparentă, porozitatea, mărimea suprafeței specifice și a suprafeței de contact²³.

Pulberile obținute prin măcinare prezintă o stare de divizare avansată a materialului cu particule neconsolidate, discrete, cu dimensiuni de ordinul micronilor, caracterizate printr-o creștere enormă a ariei suprafeței specifice. Prin aria suprafeței specifice se înțelege aria totală (exterioară și interioară pentru materialele poroase) pe care o posedă un material, exprimată de obicei în m²/g. Rolul suprafeței specifice în determinarea comportării pulberilor și în obținerea produsului final rezultă din natura fizică specifică a suprafețelor libere. Terminarea bruscă a rețelei cristaline conduce la un aranjament deosebit al ionilor/atomilor din stratul superficial care, cu orbitele lor numai pe jumătate ocupate, tind să atragă electroni pentru a deveni complete. Aceasta conduce la o reactivitate mărită a suprafeței. De asemenea, terminarea bruscă a rețelei cristaline conduce la numeroase imperfecțiuni structurale. Aceste imperfecțiuni de pe suprafața liberă a particulelor sunt consecința devierii atomilor din pozițiile lor ideale ale rețelei cristaline, (vezi. Cap.I), creându-se astfel: dislocații, defecte de împachetare, muchii, trepte etc²⁴.

Tabelul II.5. Constituenții pulberilor și compactelor din pulberi

Constituentul	Definiție și determinare	Dimensiuni (m)
Cristalite	Regiuni de difracție coerentă a rețelei cristaline (linii de difracție RX evidente)	10^{-9}
Agregate (granule)	Particule neporoase compuse din cristalite (izoterme BET, microscopie electronică)	10^{-8}
Aglomerate	Clusteri mai mult sau mai puțin poroși de cristalite (microscopie optică sau electronică)	10^{-7}

Eficiența măcinării scade în timp cu micșorarea dimensiunilor particulelor de material măcinat pentru că, în starea fin divizată, crește foarte mult entalpia liberă și se poate atinge o stare instabilă, în care particulele au o tendință de aglomerare, în felul acesta dobândind un nivel mai scăzut de energie. Pentru anumite condiții de măcinare, se va instala după un anumit timp un ”echilbru de măcinare“, la o anumită dimensiune medie a granulelor²⁵. Pe de altă parte, timpii lungi de măcinare favorizează contaminarea materialului cu fier din pereții și bilele morii de măcinare. În acest caz se impune optimizarea timpilor de măcinare care să asigure o lărgime corespunzătoare a benzii de distribuție a dimensiunilor particulelor de ferită.

II.2.2. Metoda coprecipitării

II.2.2.1. Coprecipitarea ca oxalați, carbonați, compuși complecși

Feritele pot fi preparate plecând de la o soluție care conține cationi (Fe^{3+} , Me^{2+}) în proporțiile corespunzătoare compoziției chimice dorite, la care se adaugă o soluție de Na_2CO_3 . După filtrare precipitatul este spălat. Soluția solidă de carbonați este calcinată la temperaturi relative joase. Această metodă a fost folosită pentru sinteza NiFe_2O_4 ²⁶. Pentru a elimina posibila impurificare a precipitatului cu Na^+ se poate utiliza o soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Feritele pot fi coprecipitate și ca oxalați. FeC_2O_4 și oxalați de Co, Mn, Ni sau Zn pot fi coprecipitați din soluție prin evaporarea solventului. Stoechiometria Fe/Me^{2+} poate fi controlată cu precizie ($\pm 1\%$)²⁷. Atât carbonații cât și oxalații dau la încălzire produși de descompunere gazoși (CO_2 , CO, H_2O). Pulberea de NiFe_2O_4 preparată prin calcinarea la 300°C a oxalaților coprecipitați cu oxalat de amoniu este formată din particule cu dimensiunile mai mici de 100\AA ²⁶.

Feritele pot fi sintetizate și prin descompunerea termică a unor combinații complexe mixte. În acest scop au fost studiate sistematic sistemele de tipul:



unde $\text{Me} = \text{Co}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ni}$ etc. și $\text{X}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{HCOO}^-, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Pentru a se putea determina natura speciilor care se pot forma în sistemele considerate, în special pentru a se stabili limitele în care este stabilă o specie dată, sinteza acestor combinații a fost efectuată în condiții diferite, funcție de următorii parametri: raportul molar al componentelor $\text{Fe}^{3+}:\text{Me}^{2+}$; natura ligandului X^- ; pH-ul mediului de reacție²⁸.

Urmărind comparativ formarea feritei de magneziu în condițiile în care materiile prime sunt: amestecul mecanic al oxalaților $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; coprecipitatul $\text{MgFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; combinația complexă $\text{H}_4\text{Mg}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$; amestecul oxizilor Fe_2O_3 și MgO , Lukas și Strusievici²⁹ ajung la o serie de concluzii, dintre care menționăm:

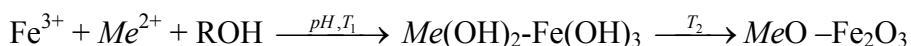
- deși formarea spinelului MgFe_2O_4 începe la temperaturi relative joase ($< 500^\circ\text{C}$), randamentul reacției nu depășește 60% nici chiar la 600°C ;
- în concordanță cu previziunile teoretice asupra reacțiilor în fază solidă, randamentul de formare a feritei de magneziu, în intervalul de temperatură $500\text{--}800^\circ\text{C}$, crește în ordinea sistemelor: amestec de oxizi $<$ coprecipitate $<$ combinație complexă fiind cuprins între 2 și 50%, 37 și 67%, respectiv 42 și 76%. Neașteptată este comportarea sistemului reprezentat de amestecul de oxalați, pentru care randamentul reacției de formare a feritei de magneziu în intervalul menționat variază între 5 și 15%. Autorii interpretează acest fenomen presupunând că, datorită degajării intense de substanțe gazoase, se pierde temporar contactul între particulele care reacționează;

- în intervalul de temperatură 900-1000°C, randamentul de formare este aproape același pentru toate sistemele menționate și anume între 85 și 100%;
- suprafețele specifice ale produșilor obținuți din coprecipitatul de oxalați sunt mult mai mari decât acelea ale produșilor obținuți din amestecul de oxizi, ceea ce indică faptul că dispersia compușilor formați depinde de "istoria" sistemului respectiv.

II.2.2.2. Coprecipitarea ca hidroxizi

Este procedeul "clasic" de preparare neconvențională a pulberilor de ferită pe cale umedă și constă în principiu din adăugarea unei soluții bazice la o soluție care conține ioni de fier și alți ioni metalici în proporțiile corespunzătoare compoziției finale a feritei, până la realizarea unei anumite valori a pH-ului

Procesul se desfășoară după reacția :



unde $\text{Me}^{2+} = \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ etc., $\text{ROH} = \text{NaOH}, \text{KOH}, \text{NH}_4\text{OH}$ etc., T_1 =temperatura de precipitare și T_2 =temperatura de calcinare.

În general, precipitarea unui solid cristalin poate fi împărțită în 3 etape : suprasaturarea, nucleația și creșterea particulelor. În domeniul de suprasaturare, sistemul este într-o stare instabilă și precipitarea poate avea loc ca rezultat al unei mici perturbații. Suprasaturarea este realizată prin mijlocirea unor transformări fizice (variația temperaturii sau evaporarea solventului) sau procese chimice (adăugarea de baze sau acizi, utilizarea unor agenți de complexare). Formarea fazei solide are loc în doi pași elementari:

1) nucleația, adică formarea celor mai mici particule ale noii faze, care sunt stabile în condițiile de precipitare,

2) creșterea sau aglomerarea particulelor.

În condiții de suprasaturare ridicată, viteza de nucleație este mult mai mare decât viteza de creștere a cristalitelor, fapt care conduce la formarea a numeroase particule, însă cu dimensiuni mici. În aceste condiții pot fi obținute și precipitate amorfe³⁰.

Temperatura este un factor important în procesul de precipitare, determinând dimensiunea primară a cristalitelor, suprafața specifică și

chiar fazele care se formează. Pe de altă parte, temperatura optimă de precipitare nu poate fi determinată decât pe cale experimentală. În general, precipitarea este condusă la temperaturi mai mari decât temperatura ambiantă (60°-90 °C) și aceasta datorită faptului că precipitarea este mai rapidă (în condițiile în care suprasaturarea soluției este menținută la un nivel ridicat). Kim și *colab*³¹ au studiat influența temperaturii de precipitare (20-80 °C) asupra morfologiei coprecipitatelor obținute prin adăugarea unei soluții de NaOH (concentrație 1,5M) la o soluție ce conține FeCl₃ și CoCl₂. S-a constatat că odată cu creșterea temperaturii de precipitare, dimensiunile particulelor cresc, de la 2nm la 20 °C, la 13,8 nm la 80 °C, cu o tranziție în dimensiuni și cristalinitate la temperaturi cuprinse între 40 °C și 60 °C.

În cazul coprecipitării, dacă unul dintre componenți este mult mai solubil decât celălalt, precipitarea trebuie condusă la o valoare mare a suprasaturării pentru ca produsul de solubilitate al ambilor componenți să fie depășit simultan, evitându-se în acest fel formarea unor gradienti de concentrație în produsul final și a unei amestecări mai puțin intime a hidroxizilor.

Natura agentului de precipitare (NaOH, KOH, NH₄OH), anionii prezenți în soluție (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻), concentrația cationilor în soluție influențează compoziția de faze și morfologia precipitatelor obținute⁶. Este de preferat ca agentul de precipitare și anionii sărurilor precursorare să poată fi îndepărtați cu ușurință din precipitat în etapa de calcinare.

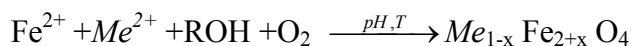
Acest procedeu permite obținerea unor particule de ferită ultrafine, cu diametrul mai mic de 0.05 μm, care sunt dificil de spălat de ioni proveniți din agentul precipitant sau din materiile prime și de filtrat³². De asemenea, tratamentul termic de uscare și calcinare, deși are loc la o temperatură moderată (~500 °C) produce o aglomerare considerabilă a particulelor ultrafine. O creștere a dimensiunilor particulelor poate fi obținută prin tratament hidrotermal în soluții alcaline la temperaturi cuprinse între 150-250°C.

Paike și *colab*.³³ au studiat sinteza pulberilor de ferită de cobalt prin coprecipitarea Co(NO₃)₂ și Fe(NO₃)₃ în soluție apoasă utilizând hidroxid de tetrametilamoniu (TMAOH), hidroxid de tetraetilamoniu (TEAOH), hidroxid de tetrabutilamoniu (TBAOH), soluții 25% ca agenți de precipitare. Precipitatul, spălat și filtrat, a fost uscat la 90 °C timp de 12 ore și calcinat la temperaturi cuprinse între 250-650 °C timp de 5 ore. A fost cercetată influența lungimii lanțului de carbon a agentului precipitant asupra formării structurii de spinel în funcție de temperatura de calcinare.

TBAOH este cea mai puternică bază și are cea mai mare masă moleculară dintre cei trei agenți de precipitare. Acest agent de precipitare produce ferite de cobalt cu dimensiuni de cristalite și parametrii de rețea mai mici în comparație cu feritele obținute utilizând ceilalți doi agenți de precipitare.

II.2.3. Metoda coprecipitării și oxidării

Soluțiile apoase conținând ioni Fe^{2+} și alți ioni bivalenți sunt oxidate după ce în prealabil este adăugată o soluție bazică:



unde $\text{Me}^{2+} = \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ etc. și $\text{ROH} = \text{NaOH}, \text{KOH}, \text{NH}_4\text{OH}$ etc.

Procedeeul constă în prepararea unei soluții de săruri feroase și de alte metale bivalente în proporțiile cerute de compoziția chimică a feritei. Când la această soluție se adaugă o soluție bazică, se formează o suspensie de precipitate intermediare. Menținând suspensia la o temperatură optimă și sub agitare, se introduce agentul oxidant, de obicei aer, până când precipitatul intermediar dispare, obținându-se precipitatul de ferită spinelică. Pentru a obține pulberea de ferită uscată, precipitatul este filtrat și spălat cu apă distilată pentru eliminarea impurităților, de obicei ioni alcalini proveniți din agentul precipitant folosit. Acești ioni pot fi adsorbiți pe suprafața precipitatelor și pot fi înlăturați prin agitarea precipitatelor în apă sau prin electrodiализă. Particulele cu dimensiuni mai mari, deci cu suprafața specifică mai mică, vor adsorbi o cantitate mai mică de impurități ionice. Filtratul este uscat de obicei la temperaturi $< 50^\circ\text{C}$ și presiune redusă pentru a împiedica aglomerarea particulelor de ferită.

Mecanismul reacției de oxidare și formare a feritei cu structură tip spinel, a fost propus de Takada și Kiyama³². Precipitatul final de ferită nu se formează ca rezultat al oxidării suprafeței precipitatului intermediar, sau prin reacția solid-solid între precipitatele intermediare, ci prin reacția dintre hidroxocomplexul metalului trivalent și hidroxocomplexul metalului bivalent. În cursul reacției de oxidare, hidroxocomplexul de metal bivalent (Fe^{2+}), care există în soluție în echilibru cu precipitatul intermediar a fost oxidat de către oxigenul dizolvat în soluție și a format hidroxocomplexul de metal trivalent (Fe^{3+}), care la rândul său

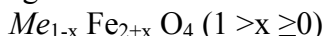
reacționează cu hidroxocomplexul de metal bivalent (Me^{2+}) și formează precipitatul de ferită spinelică. Complexul de metal bivalent consumat prin reacția de oxidare și precipitare a fost furnizat în mod continuu în soluție din precipitatul intermediar, care în felul acesta se consumă treptat. Această reacție de oxidare continuă până când precipitatul intermediar a fost complet consumat. În final, sub formă de precipitat rămân numai particulele care conțin ioni Fe^{3+} . Acest mecanism a fost confirmat prin calcule termodinamice ca fiind singura cale de obținere a feritelor din soluții de săruri care conțin Fe^{2+} și alți cationi bivalenți³⁴.

În lucrările³⁵⁻³⁶ au fost studiate formarea feritei și a magnetitei prin măsurarea vitezei de oxidare a ionilor feroși la ioni ferici, considerând sistemul trifazic aer-soluție-precipitat.

Compoziția chimică, structura cristalină și dimensiunile particulelor de precipitat final sunt determinate de condițiile în care are loc reacția de oxidare.

Particulele de precipitat final pot avea una din formele următoare :

- a) particule de ferită tip spinel, izotrope, conținând ionii Fe^{3+} și Me^{2+} în același raport ca în soluția inițială, care pot fi reprezentate prin următoarea formulă generală :



- b) particule de ferită tip spinel, izotrope, conținând ionii Fe^{3+} și Me^{2+} într-un raport diferit de acela din soluția inițială ;
- c) i) oxihidrați de metale ;
ii) hidroxizi metalici ;
iii) oxizi metalici.
- d) un amestec de b)+c).

Formarea fazei spinelice prin metoda coprecipitării și oxidării este însoțită de eliminarea unei cantități importante de apă, care există în coprecipitatul inițial³⁷⁻³⁸. Acest proces este foarte complex. Prezența apei în ferita coprecipitată cu hidroxizi alcalini din soluții de săruri în apă este o consecință a mecanismului de precipitare. În aceste soluții au loc reacții de hidratare a complexilor, de hidroxilare și condensare a ionilor metalici, cu formarea unor specii complexe. În realitate, primul pas ale reacției de precipitare este hidroliza sărurilor și formarea de aquahidroxocomplecși și hidroxocomplecși neutri din punct de vedere al sarcinii electrice, $[Me(H_2O)_{n-z}(OH)_z]^0$ și $[Me(OH)_z]^0$, care sunt precursorii produșilor de condensare care conduc la precipitate. Tranziția de la

speciile polinucleare (precursori) la particulele solide (nucleație omogenă) are loc prin formarea de punți $Me-OH-Me$ și $Me-O-Me$, cu eliminare de apă. În general, în cazul pulberilor oxidice, tendința cationilor situați la suprafață de a-și satisface cerințele de coordinare, conduce la chemosorbția apei urmată de hidroxilarea suprafeței, care determină un efect structural asupra restului de ioni OH^- și molecule de apă adsorbite³⁹.

Printre condițiile care influențează tipurile de precipitat și creșterea particulelor de ferită, enumerăm pe cele mai importante:

- temperatura la care are loc reacția;
- valoarea pH-ului suspensiei (raportul cantitativ între ionii OH^- și radicalii acizi din soluție);
- tipurile de cationi prezenți în soluția inițială și concentrația lor;
- condițiile în care are loc oxidarea precipitatului (agitarea precipitatului intermediar, valoarea presiunii parțiale a oxigenului în gazul oxidant, condițiile de barbotare a gazului oxidant).

Primele două condiții au cea mai mare influență asupra formării precipitatului de ferită tip spinel.

În patentul american⁴⁰ se arată că, în cazul când raportul $[Fe^{2+}] / [Me^{2+}]$ în soluția inițială este 2, se poate obține un precipitat de ferită spinelică care să conțină ioni de Fe^{3+} și Me^{2+} în același raport ca în soluția inițială dacă în soluția de săruri se adaugă o cantitate de soluție bazică mai mare decât un echivalent de radical acid și atunci când pH-ul soluției după oxidare este mai mare de 10. Dacă cantitatea de soluție bazică adăugată este inferioară acesteia, rezultă că nu toți ionii de Fe^{2+} și Me^{2+} precipită din soluție, deci compoziția feritei precipitată va fi diferită de compoziția soluției inițiale. Temperatura optimă a soluției în timpul oxidării este cuprinsă între 65–80°C.

În cazul în care raportul $[Fe^{2+}] / [Me^{2+}]$ în soluția inițială este >2 , particulele precipitate se compun din ferita spinelică având formula generală $Me_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ ($1 > x \geq 0$), dacă cantitatea de soluție bazică adăugată este mai mare decât un echivalent de radical acid și temperatura de reacție este cuprinsă între 65–80 °C.

Când raportul $[Fe^{2+}] / [Me^{2+}]$ în soluția inițială este < 2 , în aceleași condiții experimentale optime, se obține un precipitat format dintr-un amestec de ferită $MeFe_2O_4$ și un hidroxid (sau hidroxizi) de Me^{2+} în exces.

Tamura și Matijević⁴¹, au preparat ferita de cobalt prin metoda coprecipitării și oxidării la 90 °C, utilizând KNO₃ ca agent de oxidare moderat. Compoziția chimică și morfologia particulelor de pulberi de ferită au variat în funcție de concentrația reactanților în soluțiile inițiale.

M. Feder și colab.⁴² au sintetizat feritele având compoziția CoFe₂O₄ și CoMn_{0,2}Fe_{1,8}O₄ prin metoda coprecipitării și oxidării, precum și direct din oxizi, prin reacții în fază solidă. Comparând caracteristicile pulberilor astfel obținute, prezentate în Tabelul II.6, se constată că prin reacția în soluții la 90 °C faza spinelică este complet formată.

Tabelul II.6. Caracteristicile pulberilor de ferită de cobalt sintetizate prin metoda coprecipitării și oxidării și prin procedeul ceramic convențional

Nr. crt.	Compoziția chimică a feritei	Metoda de sinteză	Faze identificate prin difracție RX	Dimensiuni cristalite (nm)	Parametrul de rețea (Å)
1	CoFe ₂ O ₄	Metoda coprecipitării și oxidării cu aer la 80°C	100% Spinel	68	8,3965
2	CoFe ₂ O ₄	Metoda coprecipitării și oxidării cu aer la 80°C. Calcinarea pulberii uscate la 800°C timp de 2 h	100% Spinel	77	8,3807
3	CoFe ₂ O ₄	Metoda ceramică convențională din oxizi omogenizați și calcinare la 900°C timp de 5 h	86,90% Spinel 13,10% Hematită	91	8,3782

4	$\text{CoMn}_{0,20}\text{Fe}_{1,80}\text{O}_4$	Metoda coprecipitării și oxidării cu aer la 80°C	100% Spinel	60	8,4081
5	$\text{CoMn}_{0,20}\text{Fe}_{1,80}\text{O}_4$	Metoda coprecipitării și oxidării cu aer la 80°C. Calcinarea pulberii uscate la 800°C timp de 2 h	100% Spinel	62	8,3854
6	$\text{CoMn}_{0,20}\text{Fe}_{1,80}\text{O}_4$	Metoda ceramică convențională din oxizi omogenizați și calcinare la 950°C timp de 5 h	97.90% Spinel 2.10% Hematită	88	8,3820

Principalele avantaje ale utilizării pulberilor de ferite obținute prin metoda coprecipitării și oxidării sunt:

- reproductibilitatea compoziției chimice;
- distribuția dimensiunilor particulelor controlabilă prin parametrii procesului de coprecipitare și oxidare;
- scăderea temperaturii de sinterizare;
- îmbunătățirea microstructurii miezurilor sinterizate.

Utilizând această metodă pentru sinteza pulberilor de ferită spinelică sunt eliminate problemele legate de impurificarea din timpul operațiilor de omogenizare și măcinare, iar stoechiometria compusului poate fi controlată destul de precis.

Este corect să amintim și unele inconveniente ale metodei coprecipitării și oxidării, cum sunt:

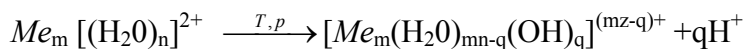
- volumul mare al vaselor de reacție, raportat la cantitatea de pulbere obținută (~50 litri pentru 1 kg pulbere de ferită), impus de condițiile optime de reacție;
- consumul ridicat de apă pentru operația de spălare a precipitatelor (~100 l apă pentru 1 kg de pulbere de ferită).

În aceste condiții se recomandă utilizarea metodei coprecipitării și oxidării pentru obținerea pulberilor de ferite cu proprietăți dedicate unor aplicații speciale, care nu pot fi obținute prin procedeul ceramic convențional.

II.2.4. Metoda hidrotermală

Metoda de sinteză hidrotermală este menționată adesea ca o metodă de preparare directă, la temperaturi joase, a pulberilor neaglomerate, bine cristalizate. Această metodă constă din reacția în mediu apos a precursorilor, la temperaturi peste punctul de fierbere a apei și presiuni ridicate, într-un vas de reacție special-autoclava. Proprietățile apei se modifică în funcție de temperatură și presiune. Astfel, vâscozitatea apei în apropierea temperaturii critice (374 °C) este cuprinsă între $3 \cdot 10^{-4}$ – $14 \cdot 10^{-4}$ P, în timp ce vâscozitatea apei la temperatura camerei este $1 \cdot 10^{-2}$ P, iar la 100 °C și 1 bar este aproximativ $3 \cdot 10^{-3}$ P. Vâscozitatea mai mică a apei la temperatura critică desigur că afectează comportarea acesteia ca solvent. Procesele de difuzie sunt mult mai rapide, astfel încât reacțiile din soluție cu formare de produși cristalini se desfășoară cu o viteză mult mai mare. De asemenea, constanta dielectrică este considerabil redusă la temperaturi peste valoarea punctului critic, influențând astfel solubilitatea precursorilor. Pot fi utilizați și alți solvenți în afară de apă, în cazul sintezelor solvotermale, însă trebuie luată în considerare comportarea critică a fiecărui component.

Reacțiile de sinteză hidrotermală din soluții se caracterizează prin deprotonarea "in situ" a moleculelor de apă din prima sferă de coordonare a cationului central, ca rezultat al temperaturilor și presiunilor ridicate :



Hidroliza descrisă de această reacție reprezintă un proces de nucleație omogenă, iar speciile hidrolizate formate reprezintă germenii pe care au loc procesele de nucleație și creștere a particulelor submicronice monodisperse.

Pentru studiul practic al cineticii procesului nucleației, se utilizează ecuația generală a lui Avrami :

$$x = 1 - \exp(-kt^m) \quad (II.8)$$

sau linearizată :

$$-\ln[-\ln(1-x)] = \ln k + m \ln t \quad (II.9)$$

unde x este fracția de fază cristalină nou formată după timpul t.

Pentru $m = 0,54...0,62$ este presupus un control difuzional al cineticii reacției. Ordinul zero sau unu presupune un mecanism de control la limita interfazică ($m = 1,0...1,24$). Controlul prin nucleație și creștere este acceptat pentru $m = 2,0...3,0$.

Creșterea temperaturii favorizează deplasarea echilibrului reacției de hidroliză spre formarea produșilor hidratați sau direct a oxizilor, prin ruperea legăturilor $Me-OH$ (domeniul de “hidroliză forțată”). Totodată, cu creșterea temperaturii crește randamentul de precipitare hidrotermală.

Creșterea presiunii favorizează apariția modifițiilor care în diagrama structurală de fază au un număr de coordinare mai mare.

Schema procedurii de sinteză hidrotermală prin reacția precursorilor în soluție este prezentată în Fig.II.4.

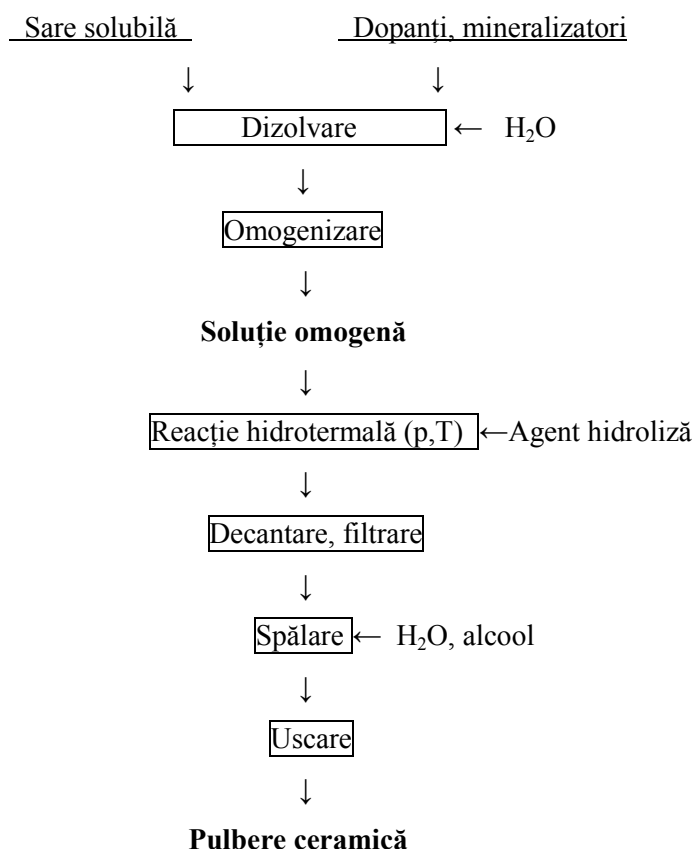


Fig.II.4. Fluxul de realizare a pulberilor ceramice prin metoda hidrotermală

Principalele avantaje ale procedeelor de sinteză hidrotermală, izvorând din mecanismul și cinetica omogenă a reacțiilor hidrotermale, constau în:

- controlul morfologiei particulelor prin variația parametrilor de reacție (temperatură, presiune, concentrația precursorilor, timp de reacție, valoarea pH-ului, natura solventului etc.);
- obținerea de pulberi nanocristaline, monodisperse, cu reactivitate ridicată, sinterizabile la temperaturi relativ joase;
- versatilitate, procedeul putând fi utilizat pentru sinteza unor sisteme variate și complexe, din materii prime diverse;
- reducerea numărului de operații tehnologice și a consumului de energie și agenți chimici;
- eliminarea sau reducerea considerabilă a efluenților cu efect nociv asupra mediului ambiant.

Particule de ferită de MnZn cu o mare omogenitate și reactivitate ridicată la sinterizare au fost sintetizate de Rozman și Drofenik⁴³. S-a constatat că valoarea pH-ului suspensiei inițiale are o influență decisivă asupra compoziției chimice a pulberilor de ferite preparate hidrotermal. La o valoare a pH-ului $\sim 8,5$, se obține ferita având compoziția stoechiometrică $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Dimensiunile particulelor de ferită cresc cu temperatura și timpul de tratament hidrotermal. Particulele nanometrice de ferită de MnZn astfel obținute sunt superparamagnetice și devin ferimagnetice atunci când dimensiunile lor devin mai mari de 100 nm.

Dias *și colab.*⁴⁴ au sintetizat prin metoda hidrotermală particule de ferită de Ni și MnZn. S-a constatat că diferite combinații de precursori și agenți de precipitare pot conduce la produși având compoziții de faze diferite. Cantitatea de apă de spălare utilizată afectează deasemenea rezultatele, deoarece se schimbă gradul de solubilizare a sărurilor rezultate ca subproduse și, în consecință, compromite puritatea feritei. S-a verificat faptul că sinteza hidrotermală are loc printr-un proces care implică dizolvarea, precipitarea, creșterea particulelor și rearanjări structurale.

Makovec *și colab.*⁴⁵ au sinterizat pulberi de ferită de MnZn obținute prin procedeul hidrotermal și au constatat că densitatea și dezvoltarea microstructurii au fost influențate de gradul de omogenitate a pulberii de ferită și presiunea parțială a oxigenului în timpul sinterizării.

Pulberi nanodimensionale de Fe_3O_4 și MgFe_2O_4 au fost sintetizate de Kholam și colab.⁴⁶ prin metoda hidrotermală cu încălzire prin microunde. Utilizarea încălzirii cu microunde accelerează reacția. Valoarea raportului molar NaOH/Fe a fost crucial în cazul Fe_3O_4 pentru a obține pulberi stoechiometrice.

Komarneni și colab.⁴⁷ au sintetizat prin metoda hidrotermală (135-200 °C, 4-20 h) particule ultrafine cu forme aproape sferice de ferite de MnZn , Ni , Zn , NiZn și Co din precursori azotați precipitați cu NH_4OH . Pulberile având compoziția chimică $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ și CoFe_2O_4 au fost presate și sinterizate la 1000 °C timp de 90 minute. Densitățile miezurilor sinterizate au fost apropiate (>95%) de valorile teoretice.

Diamandescu și colab.⁴⁸ au sintetizat prin metoda hidrotermală magnetite substituie având compoziția chimică $\text{Fe}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Cr}$, Mn , Co , Ni , Cu , $0 \leq x \leq 0.375$) din hidroxizi de Fe^{2+} și Me^{2+} . Pe baza rezultatelor analizelor pulberilor obținute cu ajutorul difracției RX, microscopiei electronice de transmisie, microscopiei electronice de transmisie cu baleiaj și spectroscopiei Mössbauer, a fost propus un mecanism de reacție care ia în considerare formarea $\alpha\text{-FeOOH}$ ca produs intermediar de reacție.

Sinteza hidrotermală a particulelor de hematită, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cu morfologii diferite, controlate prin condițiile experimentale a fost studiată de Diamandescu și colab.⁴⁹. Au fost stabiliți parametri de sinteză pentru un tip de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ care poate fi utilizat ca materie primă pentru sinteza feritelor prin procedeul ceramic convențional.

II.2.5. Metoda combustiei

Metoda combustiei este o metodă aplicată relativ recent în sinteza pulberilor de ferite. Metoda utilizează o reacție redox puternic exotermă între azotații metalelor (oxidanții) și compuși organici (combustibili) cum sunt: urea, acidul citric, glicina, oxalildihidrazida (ODH), oxametilentetramina (HMT) etc⁵⁰. În principiu, sintezele prin combustie au la bază conceptele termochimice ale explozivilor și ale reacțiilor de propagare⁵¹.

Procesul este caracterizat prin condiții de sinteză unice, neîntâlnite la alte metode, cum sunt:

- viteze de creștere a temperaturii de sinteză extrem de mari (până la 10^6 K/s);
- temperaturi de sinteză foarte ridicate (până la 3500 K);

- timpi de reacție scurți (de ordinul secundelor).

Un avantaj major al acestei metode este faptul că energia necesară realizării procesului chimic provine de la reacția în sine, prin autocombustie și nu de la o sursă de căldură exterioară. Echipamentul experimental necesar este relativ simplu, nemaifiind necesare cuptoare încălzite electric, mari consumatoare de energie. Produsul rezultat este un gel uscat, cristalin, cu o omogenitate și o puritate chimică ridicată, deoarece temperaturile ridicate elimină orice impurități volatile adsorbite sau prezente în reactanți.

Bhame și Joy⁵² au preparat ferita de cobalt prin metoda combustiei utilizând ca precursori azotați de fier și cobalt și glicina ca material combustibil. Nanoparticulele de CoFe_2O_4 astfel sintetizate, cu o morfologie lamelară și poroasă, conduc la miezuri sinterizate având o microstructură formată din granule mici ($\sim 8 \mu\text{m}$) în comparație cu dimensiunile granulelor miezurilor sinterizate în aceleași condiții din pulberi obținute prin metoda ceramică convențională ($< 25 \mu\text{m}$).

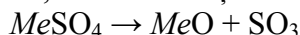
Palamaru și colab.⁵³ au sintetizat prin metoda combustiei ferite de cobalt substituie cu mangan $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0; 0,10; 0,25; 0,40; 0,60; 2$). Spectrele în IR ($350\text{-}750\text{cm}^{-1}$) confirmă prezența ionilor Co^{2+} în pozițiile tetraedrice ale rețelei spinelice. Spectrele de difracție RX evidențiază prezența fazei spinel în proporție de 100%.

II.2.6. Metoda disociației termice a sărurilor

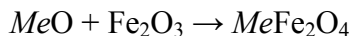
Există două grupe de metode de obținere a feritelor din săruri :

- bazate pe folosirea unor amestecuri mecanice de săruri,
- bazate pe folosirea unor soluții solide de săruri.

Amestecurile de săruri (sulfati, azotați, carbonați, oxalați) sunt omogenizate mecanic și apoi sunt supuse unui proces de descompunere termică. Dacă parametrii procesului termic (viteza și durata încălzirii) sunt corespunzător aleși, procesele de formare a oxizilor și de formare a feritei se pot suprapune într-un interval de temperaturi destul de îngust. Oxizii care se obțin prin descompunere în momentul formării au multe defecte, o mobilitate destul de mare a elementelor de structură și o reactivitate mărită. De aceea, în urma reacțiilor :



se poate desfășura procesul chimic:



unde $Me = Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Mn$.

Deși permite obținerea pulberilor fine de ferite, metoda descompunerii termice a amestecurilor mecanice de săruri nu rezolvă însă problema obținerii feritelor cu o distribuție omogenă a componentelor.

De aceea au fost studiate metodele de obținere a pulberilor de ferite din soluții solide de săruri.

Este firesc ca în astfel de soluții, precum și în procesele de descompunere termică a acestora, componentele feritelor să se afle într-un grad de amestecare mai intim decât într-un sistem format din săruri luate separat. Problema se reduce la obținerea unor soluții solide de săruri cu același raport între cationi ca în ferită. Acestea se obțin, de regulă, prin depunerea concomitentă a fierului și a celorlalte componente ale feritei sub formă de oxalați, carbonați, hidroxizi insolubili sau slab solubili (vezi II.2.1).

O metodă care se bazează pe operații reproductibile și ușor controlabile este aceea în care se folosesc ca materii prime soluții solide de săruri obținute în condiții de echilibru și transformate, prin descompunere termică, în ferite cu un grad ridicat de omogenitate chimică.

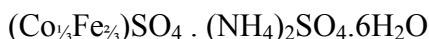
Cele mai potrivite pentru cristalizarea echilibrată sunt sărurile de tipul schönitului (denumirea mineralului $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), cu formula generală :



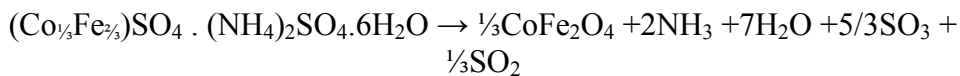
unde $Me = Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Mn$.

Capacitatea de a forma șiruri de soluții solide cristalizate pentru rapoarte diferite între componente este, probabil, rezultatul dimensiunilor mari ale celulelor elementare ale schönitelor, care depășesc cu mult ca dimensiuni celulele elementare a celorlalte săruri. Ca urmare, la substituția unor ioni care diferă în mod considerabil ca dimensiuni (de ex. Mn^{2+} și Mg^{2+}) volumul celulei elementare se modifica relativ puțin, fapt care constituie o condiție necesară pentru formarea soluțiilor solide.

Pentru obținerea feritei de cobalt, se pornește de la soluția solidă :



care se descompune termic după reacția:



Se înțelege că pentru a păstra în ferite o omogenitate înaltă, proprie soluțiilor solide de schönite, descompunerea termică trebuie făcută în condiții care să excludă procesele colaterale (de ex. dizolvarea sulfatilor în apa de cristalizare). În cazul alegerii corecte a regimului de descompunere, structura schönitică trece în structura tip spinel printr-o stare intermediară amorfă, metastabilă. Dimensiunile reduse ale particulelor obținute ($< 1 \mu\text{m}$) le conferă o reactivitate ridicată la sinterizare.

Pulberi de ferite pot fi obținute și direct din soluții de sulfati. Omogenizarea are loc la scară moleculară prin dizolvarea cationilor componenți ai feritei sub formă de săruri solubile în apă. Îndepărtarea solventului are loc rapid, prin pulverizarea soluției într-un curent de aer cald, în așa fel încât să nu se producă segregarea (separarea) diferiților componenți. După evaporare, particulele solide au forma unor sfere poroase cu aproximativ același diametru cu al picăturilor pulverizate (10-20 μm). Soluția solidă de sulfati este apoi descompusă termic la 800-1000 $^{\circ}\text{C}$. Particulele rezultate au dimensiuni submicronice ($< 0,2 \mu\text{m}$), dar sunt slab sinterizate în aglomerate, care pot fi măcinate ușor. Ca rezultat al structurii voluminoase a rețelei și forme alungite a particulelor de ferită, densitatea miezurilor presate din astfel de pulberi a fost mică. Totuși, miezurile sinterizate au prezentat o porozitate redusă.

Calcinarea prin pulverizare ("spray-roasting") este o metodă de producere a pulberilor de ferite din soluții de săruri printr-un proces alcătuit dintr-o singură etapă⁵⁴. Soluția de săruri în care cationii se află în proporția dorită este pulverizată, utilizând un atomizor centrifugal, într-o cameră de reacție, similară cu aceea a unui atomizor pentru uscare, în care curentul de aer este introdus la 900-1050 $^{\circ}\text{C}$, în loc de 150-200 $^{\circ}\text{C}$. Procesul de descompunere termică are loc în 3-5 secunde. Fiecare particulă sferică are un diametru cuprins între 40-200 μm și este compusă din aglomerate de particule fine, cu diametrul mediu de $\sim 1 \mu\text{m}$. Retratând pulberea la temperaturi mai mari de 400 $^{\circ}\text{C}$ se formează structura spinelică. Pulberile obținute prin calcinare prin pulverizare prezintă o puritate ridicată și o reactivitate deosebită. Acest proces a fost utilizat de Ruthner pentru producerea oxidului de fier foarte reactiv din soluții de cloruri. Acest oxid de fier este utilizat la prepararea feritelor prin metoda ceramică convențională, necesitând temperaturi de reacție mai scăzute. În

cazul utilizării unor soluții în apă de cloruri ale metalelor care intră în compoziția feritelor, principala limitare a aplicării metodei de calcinare prin pulverizare, este necesitatea ca temperaturile de descompunere a clorurilor metalelor respective să nu fie prea depărtate unele de altele.

Schnettler și Johnson⁵⁵ au elaborat o metoda ("freeze-drying") prin care îndepărtarea solventului în care se află dizolvate sărurile are loc prin sublimare la presiuni scăzute și imobilizarea ionilor din soluție prin înghețare. Prin această metodă, soluțiile în apă ale sărurilor sunt pulverizate sub formă de picături fine, apoi sunt răcite într-o baie de temperaturi joase, în gheață-acetonă, C_6H_{14} lichid sau N_2 lichid. Picăturile sunt uscate în vid, prin sublimarea gheții fără topire. Aceasta înseamnă că temperatura trebuie să fie mai mică decât valoarea eutecticului sistemului sare- H_2O . Sărurile anhidre (sulfați, nitrați, cloruri etc.) sunt calcinate pentru a produce pulberi din ferită cu dimensiuni submicronice. Un solvent neapos poate fi folosit dacă are punctul de topire mai mare și o presiune de vapori mai mare decât a apei la temperaturi joase. Deasemenea, poate fi folosită o suspensie în locul unei soluții. În acest fel au fost preparate pulberi de ferită de NiZn, care au condus la miezuri sinterizate cu densități mari și o microstructură formată din granule uniforme și mici.

În general, referindu-ne la metoda disociației termice a sărurilor, se poate afirma că această metodă îmbunătățește reproductibilitatea caracteristicilor feritelor. Principalele dezavantaje sunt:

- procesul tehnologic este mai complicat decât în cazul metodei convenționale;
- conduc la cantități mari de deșeuri, care ating 2/3 din masa totală;
- necesită recuperarea gazelor toxice (SO_2 , Cl_2) și reciclarea lor în procesul tehnologic, pentru evitarea poluării aerului și reducerea costurilor de fabricație

II.2.7. Metoda sol-gel

Metoda sol-gel este în prezent cea mai investigată metodă chimică de sinteză, deoarece ea poate fi aplicată unei game extrem de largi compoziții de materiale, oferind posibilitatea de a controla forma, dimensiunile și distribuția dimensiunilor particulelor. Prin această metodă pot fi obținute și fibre sau filme. În principiu metoda sol-gel constă în formarea unui sol coloidal concentrat de oxizi sau hidroxizi metalici și convertirea acestuia la un gel semirigid prin una sau mai multe căi⁵⁶.

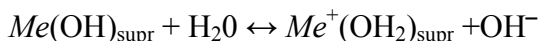
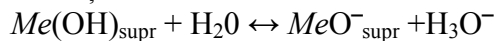
Solul (definit ca o dispersie de particule solide într-un mediu lichid în care cel puțin una dintre dimensiunile particulelor este cuprinsă între 1 nm și 1 μ m) trebuie întâi stabilizat pentru a împiedica sedimentarea dispersantului și după aceea procesat la faza de gel. Gelul format este apoi uscat și prelucrat ca un material ceramic.

S-au dezvoltat două direcții de abordare a tehnicilor sol-gel, funcție de natura formatorilor de geluri:

- tehnici sol-gel folosind ca precursori soluții apoase ale sărurilor metalice;
- tehnici sol-gel având soluția precursorare formată din alcoxi.

Faza de formare a solului este deosebit de importantă, este o fază strict controlată de puritatea precursorilor, de gradul de solubilizare a acestora în soluție, de valoarea pH-ului și temperatură, pentru că toți acești factori influențează realizarea unei vâscozități optime a solului, de care va depinde realizarea microsferelor.

La pH-uri puternic acide sau puternic bazice, hidroxizii precipitați sau oxizii dispersați în soluție, adsorb superficial ioni hidroxil sau oxidril din soluție conform reacțiilor:



Prezența sarcinilor superficiale conduce la apariția de soli, particule coloidale stabile, datorită echilibrului dintre forțele de repulsie dintre particulele încărcate și forțele de atracție, care tind să reducă suprafața liberă a sistemului prin aglomerare⁵⁷.

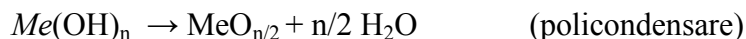
Pentru a controla morfologia pulberilor, suspensiile coloidale sunt destabilizate cu obținerea de geluri (rețele anorganice polimerice continue, semirigide) ca rezultat al legării particulelor formate prin nucleație hidrolitică (pentru diametre ale particulelor < 3 nm se formează geluri polimerice, iar pentru diametre > 3 nm, geluri coloidale). Punctul critic unde apare rețeaua infinită tridimensională este numit "punct de gelificare". În acest punct vâscozitatea $\eta \rightarrow \infty$ și modulul elastic E devine măsurabil. Formarea gelurilor se realizează prin îndepărtarea apei, cel mai adesea termic. Un alt procedeu este extracția apei cu un solvent organic nemiscibil (alcooli, esteri, cetone, eteri). Procesul de stabilizare a solilor și de gelificare poate fi controlat de prezența unor adaosuri cu proprietăți superficiale sau catalitice. Suspensiile coloidale pot fi stabilizate prin adaosul unor surfactanți care produc o stabilizare sterică. Se utilizează

surfactanți solubili în apă, cu formula generală RX , unde radicalul organic R poate fi polietilen oxid $[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-]$, dodecileter, hexaetilenoxid etc, iar X -un metal alcalin. Dimpotrivă, unii catalizatori pot produce gelifierea controlată a solilor stabiliizați prin descompunerea agentului de hidroliza la un pH constant (prin tamponare), corespunzător punctului de sarcină zero (p.s.z.) Față de tehnologia sol-gel din alcoxizi, frecvent citată în ultima vreme în literatură, aceste procedee au avantajul utilizării unor materii prime mai ieftine și accesibile.

Procedeele sol-gel ale compușilor organometalici au la bază hidroliza controlată a precursorilor, cu formarea în prima etapă a suspensiilor coloidale (soli) din care se formează ulterior gelul. Spre deosebire de procesele hidrolitice de precipitare și sol-gel coloidal, unde formarea fazei noi are loc printr-un proces de nucleație neomogenă, în cazul hidrolizei compușilor organo-metalici viteza de nucleație poate fi mai ușor controlată, iar faza solidă se formează printr-un mecanism de nucleație omogenă⁵⁷.

Dintre compușii organometalici utilizați pentru sinteza nanopulberilor cel mai adesea în literatura de specialitate sunt menționați alcoxizii metalici. Alcoxizii metalici cu formula generală $\text{Me}(\text{OR})_n$ pot fi considerați fie derivați ai unui alcool ROH , fie ai unui hidroxid metalic $\text{Me}(\text{OH})_n$, R fiind un radical alchil (saturat sau nesaturat). Alcoxizii formează ușor alcoxizi dubli sau heterometalici prin simplă amestecare, chiar și în cazul metalelor cu electronegativitate comparabilă, prin reacții de coordonare, auto-coordonare sau coordonare transversală. Combinații heterometalice pot fi obținute și prin condensarea termică a alcoxizilor și acetatilor, de obicei în soluții de alcool sau în hexan, rezultând o structură polimerizată. Destabilizarea (gelarea, adică formarea unui solid coloidal conținând componentul fluid dispersat într-o rețea tridimensională) poate fi obținută prin diluarea cu apă sau hidroliză catalizată de acizi sau baze. Dacă este utilizat un exces de apă, gelul, numit și gel coloidal sau aquagel, este format dintr-o rețea continuă de agregate de particule. Dacă apa este adăugată încet și în cantități mici, particulele de sol cresc în dimensiuni printr-o reacție de condensare-polimerizare. Se obține un gel polimeric sau alcogel.

Mecanismul simplificat al reacțiilor de hidroliză și policondensare cu formarea solurilor poate fi următorul⁵⁸:



Procesul de gelificare influențează structura și volumul porilor produselor obținute, depinzând de mai mulți factori, cum sunt: pH-ul, raportul apă/alcoxid, natura chimică a alcoxidului⁵⁹.

Îndepărtarea mediului de dispersie este o etapă importantă. Dacă îndepărtarea are loc rapid, de exemplu prin trecerea picăturilor fine de gel printr-o coloană ce conține alcool, se obține o pulbere. Ceramica finală poate fi obținută prin compactarea și sinterizarea la o temperatură corespunzătoare a pulberii de xerogel. Dacă îndepărtarea fazei lichide are loc încet și controlat, se pot obține fibre și filme.

Datorită prețului ridicat al alcoxizilor sau al altor materii prime organometalice (acetați, oxalați, citrați) utilizate în sinteză, procedeul sol-gel este aplicat îndeosebi pentru obținerea de fibre, nanotuburi și filme subțiri⁶⁰⁻⁶¹. Pentru obținerea pulberilor nanodimensionale se utilizează metoda hidrolizei rapide.

Chatterjee și colab.⁶² au preparat pulberi foarte fine (13 - 35 nm) de ferită spinelică $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ prin metoda sol-gel. Ca materii prime pentru prepararea solului au fost utilizate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Azotații, după cântărirea în proporțiile corespunzătoare compoziției feritei, sunt dizolvați în apă distilată, obținându-se o soluție limpede, la care se adaugă tetraetilortosilicat $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) și câteva picături de HNO_3 concentrat. Amestecul preparat ca mai sus a fost apoi agitat circa ½ oră. Solul astfel obținut a fost turnat într-un vas. Gelificarea solului are loc în cca. 48 de ore. Gelul a fost apoi încălzit la temperaturi cuprinse între 700 – 1100 °C, timp de 1 oră. Dimensiunile particulelor de ferită au crescut odată cu creșterea temperaturii de calcinare de la 13 nm (700 °C) la 34,7 nm (1100 °C)

Carta și colab.⁶³ au studiat formarea CoFe_2O_4 într-o matrice de SiO_2 prin metoda sol-gel, în funcție de temperatura de tratament termic și conținutul de ferită. Nanocompozitele de aerogel cu 5-10%gr. CoFe_2O_4 au fost calcinate la 450, 750 și 900 °C. Evoluția nanofazei cu temperatura de calcinare depinde de compoziție. În probele care conțin 10%gr. ferită, rezultatele indică faptul că nanocristalele de CoFe_2O_4 au fost formate după calcinarea la 750 °C, în timp ce în probele care conțin 5%gr. ferită, nanocristalele au fost formate după calcinarea la 900 °C. Determinările cantitative prin EXAFS (spectroscopie fină de radiații X prin absorbție extinsă, eng. Extended X-Ray Absorption Fine Structure) a distribuției ionilor de fier și cobalt în pozițiile octaedrice și tetraedrice ale structurii spinelice, arată că ferita CoFe_2O_4 preparată prin metoda sol-gel prezintă

un parametru de inversie de $\sim 0,70$ în comparație cu ferita sintetizată prin reacția în stare solidă.

Avantajul major al metodei sol-gel îl constituie faptul că oferă posibilitatea sintetizării de solide vitroase, care nu pot fi obținute în mod normal prin metoda ceramică convențională și că oferă posibilitatea obținerii unor materiale cu structură specială predeterminată, funcție de condițiile experimentale.

II.3. Formarea miezurilor din ferite

Această operație are rolul de a forma miezurile din pulberi de ferite (denumite și compacte, comprimate, miezuri crude) care se utilizează în dispozitive, în forma lor finală, dar nu și la dimensiunile finale. Controlul parametrilor proceselor de sinteză a pulberilor are scopul de a produce un material având caracteristici legate de operația de presare - "presabilitatea"- constante. Presabilitatea sau compactibilitatea caracterizează aptitudinea unei mase de pulbere de a fi densificată într-o matriță la diferite presiuni externe de compactizare. Practic, presabilitatea arată ce densitate, respective compactitate, se poate realiza cu o presiune de compactizare dată, ca urmare a micșorării volumului inițial ocupat de pulbere⁶⁴.

Înainte de formare pulberea se amestecă cu un liant necesar păstrării formei și dimensiunilor miezului după etapa formării și un lubrifianț, pentru a reduce frecarea cu pereții metalici ai matriței.

Lianții și lubrifianții trebuie să fie de natură organică (alcool polivinilic, gumă arabică, parafină, glicerină, stearat de zinc) pentru a fi eliminați cu ușurință prin ardere la sinterizare, cu un reziduu (cenușe) cât mai mic pentru a nu modifica compoziția materialului feritic.

Formarea miezurilor din pulberi de ferite spinelice se face prin una din metodele:

- presare uscată în matrițe;
- injectare;
- extrudere.

Procesul de presare comportă următoarele etape principale:

- dozarea pulberilor;
- turnarea pulberii în matriță;
- presarea;

- extragerea comprimatului din matriță.

Presarea uscată în matrițe este metoda cea mai utilizată pentru formarea miezurilor din ferită. Matrițele sunt sculele cu ajutorul cărora se realizează presarea pulberii și obținerea miezurilor. Interiorul matriței corespunde formei exterioare a piesei care trebuie presată; deci matrița reprezintă negativul piesei presate. Presiunea se aplică pe poansoanele matriței cu ajutorul unei prese hidraulice sau mecanice. Presiunea poate fi aplicată unilateral sau bilateral. În cazul presării unilaterale, presiunea este, în general, neuniform repartizată, astfel încât densitatea comprimatului nu este uniformă. În cazul presării bilaterale, repartiția presiunii este mai uniformă, astfel încât și densitatea comprimatului este, de asemenea, mai uniformă.

Principala dificultate a procedului presării uscate constă în obținerea unui compact omogen. Pentru reducerea neomogenităților se utilizează pulberi atomizate sau granulate, cu o distribuție îngustă a dimensiunilor particulelor (50 - 250 μm), care pot umple uniform cuibul matriței. Variațiile în densitatea compactului crud provin și din distribuția neuniformă a presiunii, datorită rezistenței la frecarea cu pereții matriței a poansoanelor⁶⁵. Totuși, metoda presării este preferată în industrie deoarece este un procedeu relativ simplu și economic, care poate fi automatizat.

Presarea izostatică este o tehnică de comprimare prin care se realizează efectiv o aplicare și o repartiție uniformă a presiunii. Pulberea este introdusă într-un container flexibil, executat de obicei din cauciuc. Containerul cu pulbere este închis ermetic și introdus într-un vas de presare din oțel, în care se află un lichid presurizat (apă, uleiuri, glicerină etc.). Containerul este supus unei presări în condiții hidrostatice. Presiunea este aplicată din toate direcțiile și se repartizează practic uniform în masa de pulbere. Tehnica presării izostatice este discontinuă și de aceea nu poate asigura o productivitate mare.

Formarea prin injectare constă în injectarea în forme (matrițe metalice) a unui amestec de pulberi de ferită cu substanțe organice (rășină, ceară, parafină, uleiuri etc.) încălzit și devenit plastic. Amestecul trebuie să prezinte proprietăți reologice corespunzătoare umplerii forțate a cavității unei matrițe, respectiv formării prin injectare a compactului cu profilul dorit. În acest fel se realizează umplerea matriței metalice, la o anumită presiune și temperatură. Prin răcire amestecul se întărește. Miezul scos din tipar este suficient de consistent pentru a putea fi

manipulat. Acest procedeu se utilizează în special pentru piese cu forme complexe, care nu pot fi presate uscat direct în matrițe.

Formarea prin extrudere este o variantă asemănătoare injectării, cu unele deosebiri. Pentru amestecare cu pulberile de ferită se folosesc plastifianți și lianți. Cantitatea și tipul adaosurilor folosite depind de starea de dispersie a particulelor de pulbere și de capacitatea acestora de adsorbție. Amestecul plastic astfel obținut se prelucrează la rece (nu se mai încălzește). Masa ceramică astfel obținută se introduce într-o presă cu melc, orizontală sau verticală și este presată la presiuni mici, prin intermediul melcului, printr-o duză (filieră) metalică, sub formă de bare sau tuburi. Filiera are o ușoară conicitate prin construcție pentru a facilita alunecarea materialului plastic prin deformare elastică și, totodată, comprimarea acestuia la ieșire. Spre deosebire de injectare, la extrudere piesa are forma și dimensiunile determinate de duza sau filiera de extrudere.

În general, prin presare are loc apropierea particulelor de pulbere de ferită și umplerea golurilor mai mari, prin reorientarea, alunecarea și întrepătrunderea particulelor.

La punerea în contact a două particule apar forțe interatomice, care determină formarea unui aglomerat⁶⁶. Aceste forțe contribuie la soliditatea aglomeratului de pulbere. Particulele de pulbere de ferită supuse presării sunt acoperite cu un strat de film organic, cu rol de liant. În acest caz adeziunea particulelor de pulbere va avea loc în principal datorită liantului. Forțele de adeziune datorate exclusiv particulelor de pulbere sunt slabe. O limită inferioară este obținută presupunând că aceste forțe sunt de tip van der Waals.

În comprimatele obținute prin presarea unei pulberi, au loc următoarele modificări principale:

- se micșorează distanța medie dintre suprafețele particulelor învecinate;
- se modifică forma particulelor prin deformări plastice, se produce sfărâmarea colțurilor particulelor în punctele de maximă concentrare a tensiunilor, însoțită de creșterea suprafeței totale;
- se modifică suprafața zonei de contact nemijlocit între particule.

Teoretic, comprimarea unei pulberi conduce și la o oarecare micșorare a volumului porilor intragranulari, deci are loc o creștere a

densității particulelor. Compresibilitatea solidelor fiind însă foarte mică, acest efect este cu totul neînsemnat și creșterea densității aparente proprii a particulelor la presarea pulberii poate fi practic neglijată.

În ceea ce privește micșorarea distanței dintre suprafețele particulelor vecine, influența forței de comprimare este foarte accentuată. Suprafața zonelor de contact dintre particulele unei pulberi suferă o creștere însemnată prin presare. Experimental s-a găsit că mărimea suprafețelor de contact a căror proiecții stau perpendicular pe direcția forței de presare crește direct proporțional cu creșterea acesteia. Presarea axială în matrițe metalice poate provoca orientarea particulelor în plane paralele, poziționate perpendicular pe direcția de presare. Această orientare este una din cauzele diferențelor de contracție a comprimatelor sinterizate, obținute prin presare, în direcțiile paralele și perpendiculare pe direcția de presare. În general, creșterea suprafețelor de contact între particulele unei pulberi sub acțiunii unei forțe de presare poate să se producă atât prin deformări plastice sau elastice ale particulelor, cât și prin apariția unor noi zone de contact. Evoluția exactă a creșterii suprafeței de contact va fi mai mult sau mai puțin complexă, în funcție de asezarea spațială reciprocă a particulelor, de rigiditatea lor, de prezența și modul de distribuție a unor adaosuri superficiale.

Rezultă că densificarea și dezvoltarea microstructurii în timpul tratamentului termic de sinterizare depind de caracteristicile pulberii inițiale și de microstructura comprimatului⁶⁷.

II.4. Sinterizarea miezurilor din ferrite

Etapa cea mai critică în realizarea miezurilor din ferite este sinterizarea. În general, sinterizarea este definită ca procesul de aglomerare a unui solid polidispers sub acțiunea căldurii, la temperaturi inferioare celei de topire. În timpul sinterizării comprimatul se contractă, datorită proceselor de eliminare a porilor și creștere a granulelor, formându-se microstructura caracteristică materialelor ceramice. În cazul sinterizării comprimatelor din pulberi de ferite, în funcție de temperatură și presiunea parțială de oxigen în faza gazoasă, au loc o serie de fenomene fizico-chimice, legate de modificarea valenței și distribuției cationilor în rețeaua cristalină, de apariția și anihilarea unor defecte, de formarea sau distrugerea structurii cristaline monofazice. Ansamblul acestor

transformări determină proprietățile electrice, magnetice și mecanice ale miezului de ferită sinterizat.

Progresele în tehnologia sinterizării au fost datorate o lungă perioadă de timp căutarilor empirice și mai puțin previziunilor teoretice. Această situație s-a datorat faptului că un compact de pulbere este un sistem de o complexitate descurajantă. Detaliile geometriei contactelor între particulele individuale sunt atât de complexe și de necunoscute, încât rezultatele măsurărilor asupra schimbărilor proprietăților compactelor în funcție de timp, temperatură sau atmosfera de sinterizare, trebuie interpretate cu multă precauție. Elaborarea modelelor, utilizând sisteme cu un număr redus de variabile controlabile, a permis formularea științifică a problemelor fundamentale ale sinterizării materialelor în general și a feritelor în special. Cercetările se bazează pe studierea variațiilor unor mărimi fizice cum sunt: densitatea, dimensiunile și forma granulelor, dimensiunile și forma porilor, contracția liniară și de volum, care au loc în comprimatul de pulbere sub influența diferiților parametri ai procesului de sinterizare.

II.4.1. Forța motrice a procesului de sinterizare

Sinterizarea fiind un proces spontan, va fi însoțită de o scădere a energiei libere a particulelor de pulbere încălzite corespunzător⁶⁸.

Studiile privind sinterizarea consideră că forța motrice a procesului de sinterizare este tendința compactului de pulberi de a-și reduce energia superficială, γ , care se realizează prin micșorarea interfeței solid-gaz⁶⁹. O parte din această energie se transformă în energie interfacială (granițe de granule) în miezul policristalin rezultat⁷⁰. Toate modelele procesului de sinterizare, care sunt aplicabile la compactele de pulberi, sunt bazate pe ipotezele care consideră că energia superficială și coeficienții de difuzie sunt izotropi. În absența unei presiuni exterioare, forța motrice a sinterizării este dată de curbura suprafeței – sau mai exact, de diferența de curbura a suprafeței între sursa de material și puntea în curs de formare între două granule. Astfel, datorită dependenței liniare care există între tensiunea de vapori și concentrația vacanțelor corpurilor cristaline la temperaturi sub temperatura de topire a materialului, sub suprafețele curbate de separare ale granulelor apare o concentrație modificată a vacanțelor față de valoarea de echilibru C_0 , care corespunde suprafețelor plane. În zona concavă a suprafeței punții de contact formată între cele

două particule, rezultă astfel un exces de vacanțe ΔC , dependent de raza de curbură punții de contact ρ :

$$\Delta C = 2\gamma V_0 C_0 / \rho kT \quad (\text{II.10})$$

unde V_0 este volumul unei vacanțe de rețea, k este constanta lui Boltzmann și T este temperatura absolută. Porii joacă rolul surselor de vacanțe care sunt captate la granițele de granule.

II.4.2. Fenomenologia procesului de sinterizare

Obținerea unui agregat policristalin cu o densitate corespunzătoare implică eliminarea golurilor dintre particulele de ferită compactate și formarea granițelor de granule. Deși există o evoluție continuă a microstructurii în timpul sinterizării, de obicei procesul de sinterizare este împărțit în trei etape secvențiale, ca în Tabelul II.7 ⁷¹.

Tabelul II.7. Stadiile sinterizării

Stadiul 1	Etapa de formare și creștere a punților între particule (particulele sunt în contact, nedeformate)
Stadiul 2	Etapa eliminării porilor (pori deschiși → pori închiși) și de densificare (particulele își pierd individualitatea)
Stadiul 3	Etapa eliminării porozității reziduale, creșterea granulelor

Stadiul inițial al procesului de sinterizare constă în formarea unor punți situate la punctele de contact dintre particulele de pulbere, care cresc treptat prin procese de difuzie, până la ~20% din secțiunea particulelor. Particulele de pulbere pot fi încă evidențiate. Acest fenomen este însoțit la scară microscopică de netezirea suprafețelor particulelor de pulbere, în tendința sistemului de a-și reduce energia liberă superficială. Granițele de granule încep să se formeze la interfața dintre particule, cu

diferite orientări cristalografice. În unele cazuri, se produce o anumită creștere a granulelor care formează compactul, deoarece și limitele intergranulare au o energie liberă de interfață. La scară microscopică, compactul se rigidizează și se densifică corespunzător unei contracții liniare de aproximativ 4-5%.

În stadiul intermediar punțile dintre particule devin foarte mari și microstructura își pierde aspectul inițial de ansamblu de particule sudate, caracterizându-se prin existența unui sistem tridimensional de pori aproximativ cilindrici, care străbat un solid continuu, situați la intersecția limitelor de granule. În acest stadiu se produce cea mai mare parte a densificării și are loc o creștere pronunțată a granulelor. Descreșterea și eventual eliminarea porilor, se datorează unui transport de material către pori prin difuzia de volum. Mobilitatea ionilor este în mare măsură mărită prin prezența defectelor de rețea cristalină. Așa cum s-a arătat mai sus, mecanismul de sinterizare implică crearea de vacanțe pe suprafața curbă a porilor, transportul prin granule și absorbția lor la granițele de granule. Transportul de material în compușii ionici necesită simultan atât un flux de cationi cât și un flux de anioni, pentru a conserva electroneutralitatea și stoechiometria. Teoria sinterizării compușilor ionici este mai complexă din cauza constrângerilor impuse de sarcinile electrice ale speciilor difuzante. O diferență de mobilitate între ionii difuzanți de exemplu, dă naștere la un câmp electric care se opune fluxului de specii rapide. Transportul de material este deci controlat de speciile cele mai lent difuzante.

Un por într-o matrice formată din granule fine suferă o tensiune compresivă datorată formării suprafeței granițelor de granule și reducerii mărimii suprafeței în timpul contracției. Presiunea internă a unui gaz captat în interiorul porului se opune eliminării acestuia. Descreșterea volumului porului continuă până când tensiunea de compresie egalizează presiunea internă⁷². Viteza de contracție este astfel afectată de dimensiunile porilor și de raportul dintre dimensiunea porilor și dimensiunea granulelor⁷³⁻⁷⁴. Prezența unor impurități insolubile poate produce diferențe locale în viteza de densificare, care conduc la tensiuni mecanice în miezul sinterizat, ce pot fi eliminate prin formarea de fisuri și rețele de pori⁷⁵. Creșterea granulelor începe în timpul stadiului intermediar. Deoarece granițele de granule captează vacanțele de rețea, creșterea granulelor tinde să descrească viteza de eliminare a porilor, datorită

creșterii distanței între pori și granițele de granule și prin descreșterea suprafeței totale a granițelor de granule.

Stadiul final al sinterizării începe la o porozitate de ~10% și se caracterizează prin apariția porilor sferici, izolați și prin interacția difuzivă dintre limitele întregranulare și pori. Acest stadiu este determinant pentru obținerea corpurilor dense, cu o porozitate redusă. Când viteza de creștere a granulelor este foarte mare, porii pot să rămână în interiorul granulelor și nu între granule, rezultând o porozitate intragranulară. Acest tip de porozitate este practic foarte greu de eliminat, viteza de contracție fiind micșorată, rezultând un corp sinterizat cu proprietăți magnetice și mecanice înrăutățite.

Creșterea discontinuă sau exagerată a granulelor este caracterizată printr-o creștere disproporționată a unor granule din sistemul policristalin. Granulele care cresc anormal în comparație cu restul granulelor aflate în procesul de creștere au un număr mare de fețe (până la 50 de fețe) și numeroși pori incluși. Datorită faptului că viteza de creștere a granulelor este invers proporțională cu raza de curbură a interfețelor, granulele cu dimensiuni exagerate prezintă o viteză de creștere mărită. Creșterea discontinuă este favorizată atunci când creșterea continuă a granulelor este inhibată de prezența unor impurități sau a porilor⁷⁶. Printre cauzele apariției granulelor cu dimensiuni exagerate pot fi și o distribuție foarte largă a dimensiunilor particulelor de pulbere supusă operației de presare, sinterizarea la temperaturi prea ridicate, o presiune parțială a O₂ în atmosfera de tratament termic necorespunzătoare obținerii spinelului monofazic.

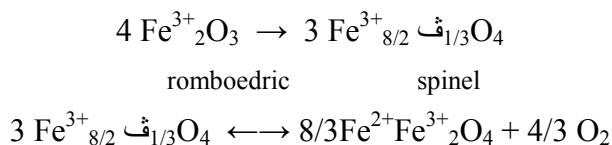
Creșterea granulelor este dependentă și de conținutul de impurități prezente în pulbere. Un dopant în cantități foarte mici poate modifica drastic natura și concentrația defectelor de rețea, afectând mișcarea granițelor de granule, mobilitatea porilor și dispariția porilor⁷⁷. Efectul unui anumit dopant depinde de valența sa și de solubilitatea în ferita gazdă. Dacă nu este solubil la temperatura de sinterizare, dopantul constituie o fază secundară, care segregă de obicei la granițele de granule, reducându-le mobilitatea. Totuși, dacă temperatura de sinterizare este foarte mare, anumite granițe de granule pot trece dincolo de impurități și genera o creștere discontinuă. Dacă dopantul este solubil în ferită la temperatura de sinterizare, el poate crește viteza de transport a speciilor cu mobilitate mai redusă, prin creșterea concentrației de defecte corespunzătoare. Prin răcire, solubilitatea dopanților în general scade și ei

pot segrega la granițele de granule. În sfârșit, creșterea granulelor poate fi încetinită de prezența unei faze lichide. Chiar o mică cantitate de fază lichidă la granițele de granule micșorează viteza de creștere a granulelor, deoarece forța motrice este redusă și distanța de difuzie mărită. Totuși, în cazul anumitor ferite procesul este mai complex, prezența unei anumite cantități de fază lichidă putând intensifica creșterea granulelor. În acest sens a fost studiată influența dopantului Bi_2O_3 în cantități de la 0,01% până la 0,5% gr. asupra feritei cu formula chimică $\text{Mn}_{0,54}\text{Zn}_{0,37}\text{Fe}_{2,06}\text{O}_4$. S-a constatat că adaosuri de Bi_2O_3 până la 0,03% gr. au efecte benefice asupra microstructurii și proprietăților magnetice. Concentrațiile intermediare de Bi_2O_3 (0,05-0,10% gr.) promovează creșterea discontinuă a granulelor ($\sim 80 \mu\text{m}$, cu numeroși pori intragranulari), cu efecte negative asupra proprietăților magnetice. Probele cu un conținut ridicat de Bi_2O_3 (0,3-0,5% gr.) prezintă o microstructură formată din granule cu dimensiuni de $\sim 10 \mu\text{m}$, relativ uniforme și fără pori intragranulari. Cu toate acestea, proprietățile magnetice sunt nesatisfăcătoare. Aceasta comportare poate fi datorată formării la răcire a unei faze rigide de Bi_2O_3 cu o anumită grosime la limita intergranulară, care induce o tensiune mecanică în granule⁷⁸⁻⁸⁰.

Rafferty și colab.⁸¹ au studiat comportarea la sinterizare a pulberilor de ferită de cobalt obținute prin procedeul ceramic convențional, având diferite dimensiuni medii ale particulelor (14,17; 5,34 și 2,37 μm), datorită condițiilor de măcinare diferite. S-a constatat că miezurile cilindrice (lungimea 100 mm, diametrul 20 mm) presate izostatic din pulberea formată din particule cu dimensiuni medii de 2,37 μm , prezintă un maxim al contracției liniare la 1260 °C. Pentru comprimatele din pulberea formată din particule de $\sim 5,34 \mu\text{m}$, maximul contracției se deplasează către 1310 °C, iar pentru cele presate din pulberea formată din particulele de $\sim 14,17 \mu\text{m}$, maximul contracției se află la ~ 1350 °C. În urma analizei curbelor de contracție liniară s-a putut determina un profil optim al parametrilor de sinterizare care să permită obținerea unor miezuri cu densitatea $\sim 96\%$ din densitatea teoretică.

Pulberile ceramice formate din particule nanometrice, obținute prin metode neconvenționale, prezintă o reactivitate ridicată și pot fi sinterizate aproape la densitatea teoretică la temperaturi mult mai joase decât pulberile obținute prin procedeul ceramic convențional⁸². Astfel, Rozman și Drofenik⁸³ au constatat că pulberile de ferită de MnZn sintetizate prin metoda coprecipitării și tratate hidrotermal în condiții

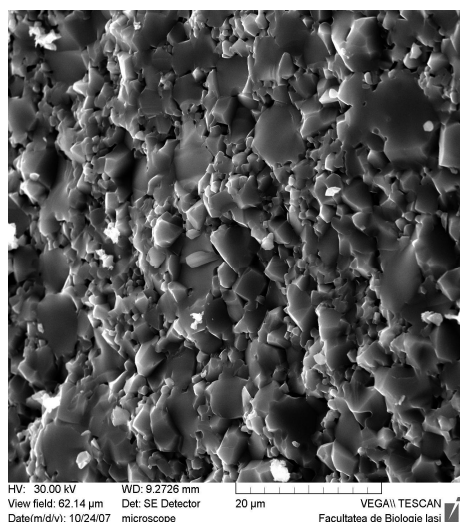
moderate, presate sub formă de tori și discuri, ating valori apropiate de densitatea teoretică chiar dacă sunt sinterizate la temperaturi $< 700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Descreșterea densității miezurilor de ferită de MnZn atunci când sunt încălzite $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ este o consecință a eliberării oxigenului datorită dizolvării unor mici cantități de oxid de fier în rețeaua spinelică, conform reacțiilor:



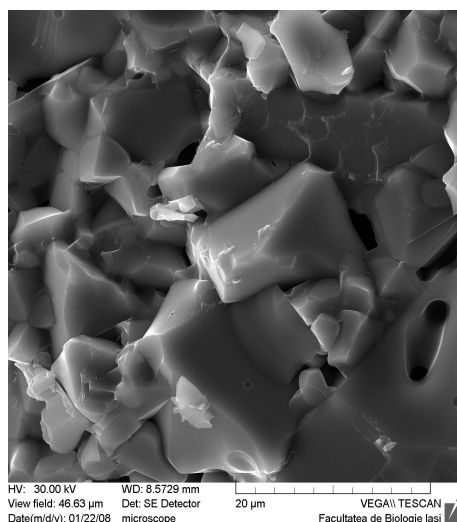
unde F reprezintă o vacanță situată pe o poziție octaedrică a rețelei tip spinel.

În felul acesta crește porozitatea și degradează microstructura feritei sinterizate. Prezența unor mici cantități de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($< 1\%$ gr.) în pulberea de ferită inițială este cel mai probabil datorată formării unor aglomerate de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ în amestecul neomogen de hidroxizi percipitați⁸⁴. Particulele nanodimensionale de ferită de MnZn sunt foarte sensibile la viteza de încălzire. Pe de altă parte, dimensiunea medie a probelor sinterizate de ferită scade cu mai mult de două ori atunci când viteza de încălzire crește cu un ordin de mărime, probabil datorită fenomenelor de aglomerare, caracterstice particulelor foarte mici.

Morfologia caracteristică a pulberilor de ferită, datorată utilizării unor metode de sinteză diferite, în aceleași condiții de sinterizare, conduce la miezuri cu microstructuri diferite. În Fig.II.5 sunt prezentate microstructurile cristaline ale miezurilor din ferita cu compoziția $\text{CoMn}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, sinterizate la 1250 °C, timp de 5 ore, în aer⁸⁵. Microstructura miezului sinterizat din pulberea sintetizată prin procedeul ceramic convențional (Fig.II.5a) este formată din granule cu dimensiuni cuprinse între 5-10 μm și porozitate intergranulară redusă. Microstructura miezului sinterizat din pulberea obținută prin metoda coprecipitării și oxidării (Fig.II.5b), datorită unei reactivități la sinterizare mai ridicată, este formată din granule relativ mari (10-15 μm), cu o porozitate intergranulară redusă. Existența în acest caz a unei porozități intragranulară scăzută (diametrul porilor < 2 μm) evidențiază o viteză de creștere a granulelor ridicată.



(a)



(b)

Fig.II.5. Microfotografiile SEM ale miezurilor sinterizate din pulberi de ferite obținute : (a) prin procedeul ceramic convențional și (b) prin metoda coprecipitării și oxidării

Compoziția atmosferei în timpul sinterizării are o importanță deosebită. Presiunea parțială a O_2 în atmosfera de sinterizare în echilibru cu Fe^{3+} este o funcție de compoziția feritei și temperatură. La sinterizarea feritelor, oricărei variații a temperaturii în timpul tratamentului termic îi corespunde o anumită variație a conținutului de oxigen din atmosfera de tratament termic, astfel încât această presiune să fie egală cu presiunea de echilibru pentru compoziția chimică dată a feritei (atmosfera de echilibru)⁸⁶. O presiune parțială scăzută a O_2 favorizează reacția de reducere $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ și conduce la tendința de creștere a concentrației vacanțelor de oxigen în corpul solid. Aceste procese modifică difuzia în volum, sunt dificil de controlat și conduc la microstructuri cu o porozitate intragranulară mărită. Deasemenea, prezența ionilor Fe^{2+} în microstructura finală a feritei determină o conductivitate electrică ridicată, cu pierderi mari la frecvențe înalte.

O temperatură prea ridicată de sinterizare poate conduce la volatilizarea unuia din componentele feritei (zinc, litiu etc.). În acest caz, tratamentul termic conduce la modificarea compoziției feritei, iar

intensitatea acestui proces depinde de temperatura și durata încălzirii, de compoziția și volumul fazei gazoase care înconjură ferita și de structura ceramică a probelor. Pentru evitarea volatilizării componentelor care formează feritele, procedeul cel mai acceptabil este efectuarea tratamentului termic într-un sistem închis, cu un spațiu liber minim și cu o presiune ridicată de O_2 . Acest lucru nu este întotdeauna posibil, deoarece domeniul de stabilitate a spinelului monifazic este limitat la anumite valori ale P_{O_2} și T .

Din cele prezentate rezultă ca procesul de sinterizare este extrem de complex, depinzând de mulți parametri care sunt interdependenți (Tabelul II.8).

Tabelul II.8. Parametrii procesului de sinterizare

Pulbere	<ul style="list-style-type: none"> • Compoziția chimică • Dimensiunea medie a particulelor • Distribuția dimensiunilor particulelor • Forma particulelor • Parametrii de presare (densitatea compactului crud)
Impurități	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura de topire • Solubilitatea în noua fază • Valența cationilor
Condiții de sinterizare	<ul style="list-style-type: none"> • Viteza de încălzire • Temperatura maximă (palierul de temperatură) • Durata menținerii la temperatura maximă • Viteza de răcire • Presiunea parțială de oxigen

Procesul ideal de sinterizare va conduce la un miez complet densificat prin eliminarea totală a porozității. În practică se aleg valorile optime ale parametrilor procesului de sinterizare în așa fel încât să asigure obținerea miezurilor sinterizate din ferite cu proprietăți electrice, magnetice și mecanice corespunzătoare aplicațiilor dorite.

BIBLIOGRAFIE

- ¹Iu.E.Levin, Iu.D.Tretiakov, L.M.Letiuc, Fizico-himiceskie osnovi poluceniia svoistva i primeneniie ferritov , Metallurghia, Moskva,1979
- ²G.Winkler, "Crystallography, chemistry, and technology of ferrites" în *Magnetic Properties of Materials*, ed.J.Smit, McGraw-Hill Book Comp.,N.Y.pp. 20,1971
- ³I-H Jung, S.A. Decterov , A.D. Pelton, H-M.Kim, Y-B.Kang,"Thermodynamic evaluation and modeling of the Fe-Co-O system," *Acta Materiallia* vol.52, pp.507-519, 2004
- ⁴R.Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Cambridge Univ.Press,1994
- ⁵A.Goldman, *Modern Ferrite Technology*, Springer N.Y., 2006
- ⁶V.T.Zaspalis, E.S.Kikkinides, M.Kolenbrander, R.Mauczok, "Method for the morphological characterization of powder raw materials for the manufacturing of ceramics," *J.Mat.Proc.Tech.* vol.142, pp.267-274, 2003.
- ⁷M.A.Strivens, G.Chol,"Adaptation of manufacturing process for soft ferrites to suit different raw materials," în: *Ferrites:Proc.Int Conf.Ferrites, July 6-10,1970,Kyoto,Japan*, Ed. Y.Hoshino, S.Iida, M.Sugimoto, Univ.Park Press, Baltimore ,Maryland, pp.46-49, 1971
- ⁸G.F.Huttig, Z. Angew.Chem. vol.49, pp.882,1936, citat în: D.Becherescu, V.Cristea, F.Marx, I.Menesty, F.Winter, *Chimia stării solide*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, vol.1, pp.451, 1986
- ⁹I.G.Murgulescu, E.Segal, *Introducere în chimia fizică*, vol.II.1, Ed.Academiei, București, pp.609, 1979
- ¹⁰A.Welsh, Himiia tverdovo sostoiianiia,Ed.Inostr.Lit.,Moskva, pp.390,1961, citat în D.Becherescu, V.Cristea, F.Marx, I.Menesty, F.Winter, *Chimia stării solide*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, vol.1, pp.466, 1986
- ¹¹N.R.E.Radwan, H.G.El-Shobaky, "Solid-solid interactions between ferric and cobalt oxides as influenced by Al₂O₃-doping," *Thermochimica Acta*, vol.360, pp.147-156, 2000
- ¹²O.Călțun, I.Dumitru, M.Feder, L.Diamandescu, I.Bibicu, F.Vasiliu, N.Lupu, V.Vilceanu,"The influence of chemical composition on magnetic properties and magnetostriction coefficient of cobalt ferrites," *J.Optoel. Adv. Mat.*, vol.10, pp.1775-1778, 2008
- ¹³O.Călțun, I.Dumitru, M.Feder, L.Diamandescu, I.Bibicu, F.Vasiliu, A.Banuta, H.Chiriac,"The influence of cobalt oxide morphology and sintering temperature on magnetic properties of cobalt ferrites," *IEEE ROMSC 2007*, Iasi, Romania, P4, pp.42, 2007
- ¹⁴M.D.J.Sebastian, B.Rudraswamy, M.Radhakrishna, C.Ramani,"Mössbauer effect studies and X-ray diffraction analysis of cobalt ferrite prepared in

- powder form by thermal decomposition method,” *Bull. Mater. Sci.* vol.26, pp.509-514, 2003
- ¹⁵S.Ștenberg, F.Daneș, *Termodinamica chimică aplicată*, Ed.Academiei, București, pp.38, 1978
- ¹⁶D.Becherescu, V.Cristea, F.Marx, I.Menessy, F.Winter, *Chimia stării solide*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, vol.1, pp.425, 1986
- ¹⁷P.Y.Eveno, M.P.Pauls, “Ferrite formation mechanism,” în *Reactivity of Solids*, Ed. J.Wood, O.Lindqvist, C.Helgesson, N-G.Vannergerg, Plenum Press, N.Y., pp.433-438, 1976
- ¹⁸I.G.Murgulescu, E.Segal, Tatiana Oncescu “Introducere în chimia fizică” vol.II.2, Ed.Academiei, București, pp.750,1981
- ¹⁹W.Komatsu, “The effect of particle size and mixing ratio on the reaction rate in a mixed powder system,” în: *Reactivity of Solids*, Ed. G.M.Schwab, Elsevier Publ.Comp., Amsterdam, pp.183-191,1965
- ²⁰A.Shimizu, Y-J. Hao, “Influence of particle contact on the estimation of powder reaction kinetics of binary mixtures,” *J. Am. Ceram. Soc.* vol.80, pp.557-568, 1997.
- ²¹F.Novelo, R.Valenzuela, “On the reaction kinetics of nickel ferrite from iron and nickel oxides,” *Mat.Res.Bull.* vol.30, pp.335-340,1995
- ²²D.Swalow, A.K.Jordan, “The fabrication of ferrites,” *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, vol 2, pp.1-17, 1964.
- ²³T.A.Ring, *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Acad.Press, San Diego,1995
- ²⁴V.Mihai, *Metode experimentale în fizica corpului solid*, Ed.Univ. București, pp.60-62,1997
- ²⁵E.Burzo, *Fizica fenomenelor magnetice*, vol. III, Ed.Academiei, București, pp.432, 1983
- ²⁶M.Paulus, “Preparation conditions of the ferrites,” în: *Preparative Methods in Solid State Chemistry*, Ed. P.Hagenmuller, Acad.Press, N.Y., pp.506,1972.
- ²⁷D.G.Wickham, “Metal iron(III) oxides” *Inorganic Syntheses*, vol.9, pp.152-156.1967
- ²⁸M.Brezeanu, L.Patron, M.Andruș, *Combinări complexe polinucleare și aplicațiile lor*, Ed. Academiei, București, pp.199-200, 1986
- ²⁹J.Lukacs, C.Strusievič, “La formation du ferrite spinelle de magnesium pendant la decomposition thermique des systemes contenant des oxalates,” *J. Therm. Analysis*, vol.7, pp.359-368, 1975
- ³⁰M.Campanati, G.Fornasari, A.Vaccari, “Fundamentals in the preparation of heterogenous catalysts,” *Catalysis Today*, vol.77, pp.299-314, 2003
- ³¹Y.I.Kim, D.Kim, C.S.Lee, “Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method,” *Physica B*, vol.337, pp.42-51, 2003

- ³²T.Takada, M.Kiyama, Preparation of ferrites by wet method, in: Ferrites:Proc.Int.Conf., July 1970, Japan,Eds. Y.Hoshino, S.Iida, M.Sugimoto, Univ.Tokyo Press, Tokyo, pp.69-71,1971
- ³³V.V.Paike, P.S.Nipadkar, V.V.Bokade, P.N.Joshi,"Synthesis of spinel CoFe_2O_4 via the co-precipitation method using tetraalkyl ammonium hydroxides as precipitating agents," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.90, pp.3009-3012, 2007
- ³⁴A.M.Nugmanov, Iu. A.Kovalenko, N.Ia.Kovarskii, "Termodinamicescaia oțenka bozmojnosti sinteza ferritov iz vodnâh rastvorov," *Jurnal Fiziceskoi Himii*, vol. LX, 1861-1864, 1986
- ³⁵ T.Tsuchiya, Y.Miyake, T.Shigehisa, A.Tomita, M.Watanabe,"Kinetics of magnetite formation in a three-phase system," *J.Chem.Eng. Jap.*, Vol.38, pp.509-515,2005
- ³⁶ T.Tsuchiya, Y.Miyake, T.Shigehisa, A.Tomita, M.Watanabe,"Kinetics of ferrite formation in a three-phase system," *J.Chem.Eng. Jap.*, vol. 38, pp. 727-733,2005
- ³⁷J.Pattanayac,"Effect of iron concentration on the thermal behaviour of $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$," *Thermochim. Acta*, vol.160, pp.233-242, 1990
- ³⁸V.Mușat Bujoreanu, E.Segal, M.Brezeanu, R.Salmon, J.J.Videau, C.Gheorhies,"On the formation of manganese ferrite from MnO_2 and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aqueous solutions through coprecipitation," *Thermochim.Acta*, vol.288, pp.221-237,1996
- ³⁹H.N.Ismail, D.A.Cadenhead, M.I.Zaki,"Surface reactivity of iron oxide pigmentary powders toward atmospheric components: XPS and gravimetry of oxygen and water vapor adsorption," *J.Colloid Interface Sci.*,vol.183,pp.320-328,1996
- ⁴⁰Patent USA nr.3822210 "Fine spinel-type ferrite particles featuring high dispersibility and the process of manufacture of same," 1974
- ⁴¹H.Tamura,E.Matijevic, "Precipitation of cobalt ferrites," *J.Colloid Interface Sci.*,vol.90,pp.100-109,1982
- ⁴²M.Feder, L.Diamandescu, I.Bibicu, A.Banuță, O.Călțun, M.N.Palamaru, H.Chiriac,V.Vilceanu,
- "Characterisation of CoFe_2O_4 powder synthesised by solid state, coprecipitation and combustion methods," *9th International Balkan Workshop on Applied Physics*,July 7-9th, 2008, Constanta, Romania, Book of Abstracts, Ed. V.Ciupina, H.Alexandru, M.A.Girtu, Ovidius Univ.Press, Constanta, S5P56, pp.191, 2008
- ⁴³M.Rozman, M.Drofenik, "Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrites," *J.Am.Ceram.Soc.* vol.78,pp.2449-2455,1995
- ⁴⁴A.Dias, V.Tadeu, L.Buono,"Hydrothermal synthesis and sintering of nickel and manganese-zinc ferrites," *J.Mater.Res.*,vol.12,pp.3278-3284,1997

- ⁴⁵D.Makovec, M.Drofenik, A.Žnidaršic, "Sintering of MnZn-ferrite powders prepared by hydrothermal reactions between oxides," *J. Eu. Ceram. Soc.*, vol.21, pp.1945-1949, 2001
- ⁴⁶Y.B. Kholam, S.R.Dhage, S.Verma, H.S.Potdar, S.B.Deshpande, P.A.Joy, S.K. Date, "Magnetic properties of nanosized ferrite powders synthesized by microwave-hydrothermal method," *Proc. Int. Conf. ICF 9, San Francisco, California 2004*, Ed. R.F.SooHoo, JohnWiley&Sons, pp.143-148, 2005.
- ⁴⁷S.Komarneni, E.Fregeau, E.Breval, R.Roy, "Hydrothermal preparation of ultrafine ferrites and their sintering," *J.Am.Ceram.Soc.* vol.71, pp. C-26-C-28, 1988
- ⁴⁸L.Diamandescu, D.Mihăilă Tărăbășanu, V.Teodorescu, N. Popescu Pogriion, "Hydrothermal synthesis and structural characterization of some substituted magnetites," *Mat. Lett.*, vol. 37, pp. 340-348, 1998
- ⁴⁹L. Diamandescu, D. Mihăilă Tărăbășanu, N. Popescu Pogriion, A. Totovina, I. Bibicu, "Hydrothermal synthesis and characterization of some polycrystalline α -iron oxides," *Ceramics Int.*, vol. 25, pp. 689-692, 1999
- ⁵⁰K.Suresh, N.R.S Kumar, K.C.Patil, "A novel combustion synthesis of spinel ferrites, orthoferrites and garnets," *Advanced Materials*, vol.3, pp.148-150, 1991
- ⁵¹S.R.Jain, K.C.Adiga, V.R.Pai Vernecker, "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures," *Combust Flame*, vol. 40, pp.71-79, 1981
- ⁵²S.D.Bhame, P.A.Joy, "Enhanced magnetostrictive properties of CoFe_2O_4 synthesized by an autocombustion method," *Sensors and Actuators A*, vol. 137, pp.256-261. 2007
- ⁵³M.N.Palamaru, A.R.Iordan, E.A.Perianu, C.D.Aruxandrei, I.Dumitru, M.Feder, O.F.Căltun, "The synthesis of doped manganese cobalt ferrites by auto combustion technique," *IEEE ROMSC 2007*, Iasi, Romania, P28, pp.66, 2007
- ⁵⁴M.J.Ruthner, "Fast reaction sintering process for the production of ferrites," *J.Phys.*, vol.C1-38, pp.C1-311-C1-315, 1977
- ⁵⁵F.J.Schnettler, D.N.Johnson, "Synthesized microstructure," in *Ferrites: Proc. Int.Conf. 1970, Japan*, Ed. Y.Hoshino, S.Iida, M.Sugimoto, Univ.Tokyo Press, pp.121-124, 1971
- ⁵⁶R.M.Dell, "New preparative processes for mixed oxide and alloy powders," in *Reactivity of Solids, Proc.Int.Symp.Bristol, 1972*, Ed. J.S.Anderson, M.W.Roberts, F.S.Stone, Chapman&Hall, pp.553-558, 1972
- ⁵⁷M.Abrudan, D.R.Piticescu, R.M.Piticescu, *Sinteza pe cale umedă a pulberilor ceramice ultrasperse*, Ed.Tehnică, București, pp.44-55, 1999

- ⁵⁸K.G.Brooks, V.R.W.Amarakoon,"Sol-gel coating of lithium zinc ferrite powders," *J. Am.Ceram. Soc.*, vol.74, pp.851-853,1991
- ⁵⁹Ph.Colomban,"Gel technology in ceramics, glass-ceramics and ceramic-ceramic composites" *Ceramics International*, vol.15, pp.23-50,1989
- ⁶⁰G.B.Ji, H.L.Su, S.L.Tang, Y.W.Du, B.L.Xu,"Simplified synthesis of cobalt ferrite nanotubes using sol-gel method," *Chem. Lett.* vol.34, pp.86-88, 2005
- ⁶¹N.Ch.Pramanik, T.Fujii, M.Nakanishi, J.Takada,"Effect of Co^{2+} ion on the magnetic properties of sol-gel cobalt ferrite thin films," *J. Mater. Chem.*, vol.14, pp.3328-3332, 2004
- ⁶²A.Chatterjee, D.Das, S.K.Prahdan, D.Chakravorty,"Synthesis of nanocrystalline nickel-zinc ferrite by the sol-gel method," *J. Magn. Magn. Mat.* vol.127, pp.214-218.1993
- ⁶³D.Carta, G.Mountjoy, G.Navarra, M.F.Casula, D.Loche, S.Marras, A.Corrias,"X-ray absorption investigation of the formation of cobalt ferrite nanoparticles in an aerogel silica matrix," *J.Phys.Chem C.*, vol.111, pp.6308-6317, 2007
- ⁶⁴I.Vida-Simiti, Proprietăți tehnologice în metalurgia pulberilor, Ed.Enciclopedică, București, 1999
- ⁶⁵A.R.Cooper, L.E.Eaton,"Compaction behaviour of several ceramic powder," *J.Am.Ceram.Soc.* vol.45, pp.97-102,1962
- ⁶⁶M.F.Ashby,"A first report on sintering diagrams," *Acta Metall.*, vol.22, pp.275-289,1974
- ⁶⁷M.F.Yan,"Microstructural control on the processing of electronic ceramics," *Mater.Sci.Engng.* vol.48,pp.53-72 , 1981.
- ⁶⁸J.Sestik, V.Satava, W.W.Wendlandt, "The study of heterogeneous processes by thermal analysis,"*Termochimica Acta*, vol.7,pp.333-556, 1973
- ⁶⁹D.I.Johnson,"Solid state sintering models," in *Materials Science Research*, vol.13, Sintering Processes, Ed. G.C.Kuczynski, Plenum Press, N.Y., pp. 97- 106,1980,
- ⁷⁰W.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlman, *Introduction to Ceramics*, Wiley Interscience, N.Y., pp.476-477, 1976
- ⁷¹R.I.Coble,"Sintering crystalline solids.I.Intermediate and final state diffusion models," *J. Appl. Phys.* vol.32, pp.787-792 ,1961
- ⁷²S.T.Lin, R.M.German,"Compressive stress for large-pore removal in sintering," *J.Am. Ceram. Soc.*, vol.71,pp.C-432 –C433,1988
- ⁷³A.G.Evans, C.H.Hsueh,"Behavior of Large Pores During Sintering and Hot Isostatic Pressing" *J.Amer.Ceram.Soc.*, vol.69, pp.444-448,1986
- ⁷⁴L.C.De Jonghe, M.L.Rahaman, "Pore shrinkage and sintering stress,"*J.Am.Ceram.Soc.*, vol.67, pp.C-214-C215,1984

- ⁷⁵C.H.Hsueh, A.G.Evans, M.McMeeking, "Influence of multiple heterogeneities on sintering rates," *J.Am.Ceram. Soc.*, vol.69, C-64-C66, 1986
- ⁷⁶Burke J.E., *Ceramic Fabrication Processes*, Ed. W.D.Kingery, M.I.T.Press, Cambridge, Massachusetts, pp.120, 1968
- ⁷⁷M.F.Yan, D.W.Johnson, "Impurity-induced exaggerated grain growth in Mn-Zn ferrites," *J.Am.Ceram.Soc.*, vol.61, 342-349, 1978
- ⁷⁸M.Feder, N.Teoharie, V.Vîlceanu, G.Buf, E.Segal, S.Zamfir, D.Crișan, N.Drăgan, "The effect of Bi_2O_3 additions on microstructure and magnetic properties of MnZn ferrite," *Balkan Phys. Lett. Proc.Suppl.* vol.5, pp.2095-2098, 1997
- ⁷⁹M.Feder, V.Vîlceanu, N.Teoharie, E.Segal, O.Călțun, G.Coșmeleată, "Sintering of MnZn ferrite in the presence of Bi_2O_3 phase," *Advanced Science and Technology of Sintering IX* (Proc.IX World Round Table Conference in Sintering, September 1st-4th, 1998, Belgrade, Yugoslavia) Ed. B.Stoianović, V.Skorokhod, M.V.Nicolici, Kluwer Acad./Plenum Publ., N.Y., pp.445-452, 1999
- ⁸⁰P.Andrei, O.F.Călțun, C.Păpușoi, A.Stancu, M.Feder, "Losses and magnetic properties of Bi_2O_3 doped MnZn ferrites," *J.Magn.Magn.Mat.*, vol.196-197, pp.362-364, 1999
- ⁸¹A.Rafferty, T.Prescott, D.Brabazon, "Sintering behaviour of cobalt ferrite ceramic," *Ceram. Int.* vol.34, pp.15-21, 2008
- ⁸²Yu. Boiko, H.Worch, "Grain growth in nanocrystalline materials," *Science of Sintering*, vol.31, pp. 151-155, 1999
- ⁸³M.Rozman, M.Drofenik, "Sintering of nanosized MnZn ferrite powders," *J.Am.Ceram.Soc.* vol.81, pp.1757-1764, 1998
- ⁸⁴M.Rozman, M.Drofenik, "Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrite," *J.Am.Ceram.Soc.* vol.78, pp.2449-2455, 1995
- ⁸⁵M.Feder, L.Diamandescu, I.Bibicu, A.Bănuță, O.Călțun, M.N.Palamaru, H.Chiriac, V.Vîlceanu, S5P6 "Characterisation of CoFe_2O_4 powder synthesised by solid state, coprecipitation and combustion methods," 9th International Balkan Workshop on Applied Physics, July 7-9th, 2008, Constanța, Romania, Ovidius Univ.Press, Constanța, pp.191, 2008
- ⁸⁶M.J.Balnk, "Equilibrium atmosphere schedules for the cooling of ferrites," *J.Appl.Phys*, vol.32, pp.378S-379S, 1961

III. Procedeul sol-gel de obținere a feritelor

III.1. Procedeul sol-gel

Procedeul sol-gel este poate cel mai utilizat proces de sinteză în mod curent și cel mai dezvoltat, printre metodele de preparare a diverselor materiale sub formă de pudre. Această metodă oferă avantaje specifice în cazul preparării de ceramici pe bază de oxizi multicompenți. Formarea din primele etape a unui gel conduce la un grad înalt de omogenitate și reduce necesitatea difuziei atomice în timpul procesului de calcinare la stare solidă.

În general procesul de sinteză este demarat plecând de la alcoxizi metalici, mulți dintre aceștia fiind lichizi, sau solide volatile, care se pot purifica ușor, furnizând precursori deosebit de puri. Puritya compozenților este foarte importantă în sintezele de electroceramici.

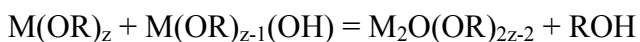
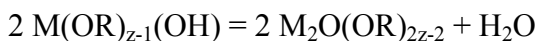
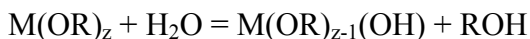
Totuși costul relativ ridicat al alcoxizilor metalici poate fi uneori prohibitiv în anumite cazuri, iar degajarea unei mari cantități de alcool în timpul unei etape de calcinare necesită condiții speciale de tehnica securității muncii.

III.1.1. Principiul metodei

În cazul metodei de obținere prin sol-gel se pornește de la o soluție care conține precursorii doriți (săruri metalice sau compuși organo-metalici), apoi urmând etapa de transformare în rețelele omogene de oxid (gel) pentru ca în final să se realizeze procesul de hidroliză și condensare. Etapa următoare, cea de calcinare a gelului, conduce la un compus de tip oxid. În general pentru prepararea oxizilor multicompenți, alcoxizii de plecare sunt amestecați împreună, în alcool.

Procesul de hidroliză este condus în condiții controlate de temperatură, pH și concentrație în alcoxizi și eventual de adaosul suplimentar de apă și alcool.

Procesele de hidroliză și condensare, cu formarea speciilor polimere pot fi reprezentate prin următoarele reacții, unde ca exemplu a fost luat un alcoxid:



Legăturile de tip metal-oxigen-metal (M-O-M) se formează în soluție, fie prin autocondensare, fie prin condensare în care sunt implicați alcoxizi diferiți¹. În timpul etapei de calcinare se formează oxizii metalici, prin îndepărtarea grupării R.

III.1.2. Controlul procesului

Dacă procedeul sol-gel se efectuează pornind de la un amestec de alcoxizi, caracterizați prin grade de hidroliză și condensare diferite în etapa inițială, omogenitatea moleculară poate să se reducă în timpul hidrolizei.

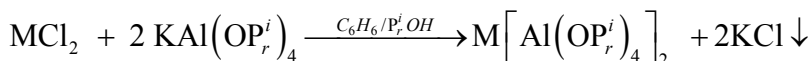
Gradul de hidroliză, care poate să fie ajustat prin alegerea liganzilor -OR și prin modificarea condițiilor de reacție, influențează formarea, creșterea și agregarea particulelor. Etapele următoare de uscare (tratament termic) pot influența de asemenea puritatea și morfologia produsului final.

Precursori alcoxid

Alcoxizii reprezintă precursorii tipici, cei mai importanți în metodele de preparare sol-gel. Deseori ei sunt împărțiți în două categorii : precursori multinucleari unici și amestecuri fizice de precursori mononucleari.

a. **Precursori unici.** Precursorii unici sunt de multe ori alcoxizi dinucleari de tipul μ -alcoxid și μ -oxo alcoxid. Acești precursori unici se obțin pornind de la specii metalice mixte mononucleare cu raportul dintre ionii metalici, egal cu raportul în care se găsesc acei cationi în materialul ce se dorește a fi obținut ; de exemplu pentru a obține $CoAl_2O_4$ ^{2,3} se pot utiliza ca precursori $Co[OAl(OR)_2]_2$ sau $Co[Al(OR)_4]_2$. Pentru evitarea segregării de faze trebuie să se mențină legăturile M-O(R)-Al în precursori în timpul hidrolizei.

a.1. Precursori μ -alcoxid $\{M[M'(OR)_4]\}$. Pentru acest caz se poate lua ca exemplu un aluminat cu structură de spinel, pentru că au fost efectuate numeroase sinteze pe cale umedă pentru prepararea acestui tip de material ceramic. O sinteză tipică pentru precursorii de tip molecula unică μ -alcoxid este reacția dintre halogenurile anhidre ale metalelor tranziționale cu tetra-alcoxialuminați de potasiu, conform reacției generale⁴ :



unde: M = Co, Cu; P_r^i = izopropil.

În cazul unei sinteze de acest tip trebuie să se ia precauțiile necesare pentru a exclude umiditatea din sistem. Acest lucru se poate realiza prin utilizarea unei linii de vid și prin folosirea în sinteză a dizolvanților organici, care în prealabil au fost uscați prin proceduri standard și păstrați apoi pe sodiu metalic sau site moleculare. Materiile prime comerciale trebuie să fie tratate în prealabil pentru eliminarea urmelor de apă, fie că sunt legate fizic sau chimic. Precursorii obținuți așa cum s-a prezentat anterior au fost amestecați cu cantitățile stoechiometrice de apă, și supuși unei agitări continue. Gelul care se formează, se tratează în autoclave de presiune înaltă la 200-300 °C (temperatura de lucru depinde de precursorii utilizați), în atmosferă de azot. Gazele permanente și vaporii de solvent degajați au fost eliminați periodic în intervale scurte de timp în așa fel încât după răcire să se obțină un solid amorf.

Stabilitatea legăturilor M-O-Al a fost confirmată de chimiști prin studierea structurii alcoxizilor de aluminiu metal μ -alcoxid de tipul $Co[Al(OB_u^t)_4]_2$ ³. Structura moleculară se bazează pe un schelet spirociclic metal-oxigen. Compusul poate fi considerat ca un complex bidentat format din două părți monoanionice $[Al(OB_u^t)_4]^-$, cu un centru electrofil reprezentat de cationul Co^{2+} (Fig. III.1)

Cei trei atomi de metal sunt dispuși aproape liniar, unghiul Al-Co-Al fiind de 174,5°. Ciclurile de patru membri "AlO₂Co" sunt plane (suma unghiurilor fiind de 359,57 și 359,86°) și sunt legate la un centru comun de Co^{2+} , iar planele lor sunt perpendiculare între ele. Cu cei doi liganzi terminali existenți la atomii de aluminiu, toți ionii metalici prezintă coordonarea patru în raport cu oxigenul. Legăturile Al-O pot să fie împărțite în două categorii, funcție de lungimea legăturii :

- legături terminale [1,655 – 1,673 Å]

- legături în punte care sunt mai lungi [1,800 – 1,808 Å].

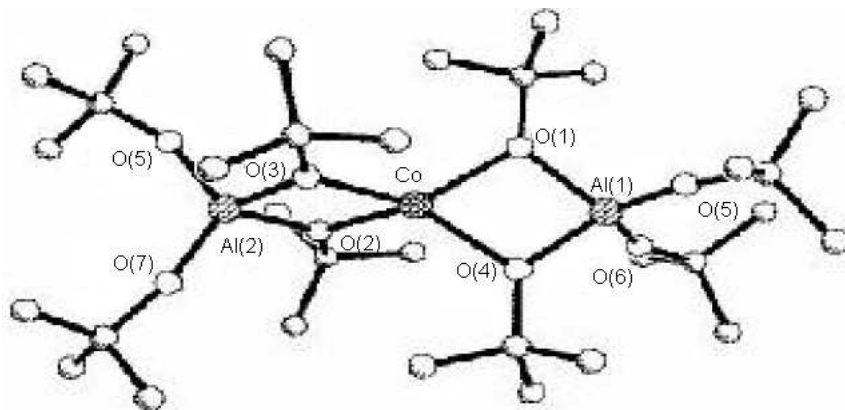


Fig. III.1. Structura moleculară a $\text{Co}[\text{Al}(\text{OBu}^t)_4]_2$

Lungimea celor patru legături Co-O este în mod esențial asemănătoare și reflectă chelatizarea puternică a unităților $[\text{Al}(\text{OBu}^t)_4]$ la centrul metalic. Observațiile acestea indică stabilitatea punților Co-O-Co, care în plus este susținută și de spectrele în infraroșu ale precursorilor moleculari după diferite tratamente, așa cum se observă din Fig. III.2. Benzile de absorbție care apar în regiunea $1020 - 1170 \text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite modurilor de vibrație de legătură ale grupărilor terț-butoxi. Absorbțiile de la 1080 cm^{-1} și 1160 cm^{-1} care apar în probele calcinate corespund modurilor de deformare Al-OH. Frecvențele datorate grupărilor OBu^t terminale și în punte se observă la 910 și respectiv la 1100 cm^{-1} . Frecvențele de alungire Al-O și Co-O se găsesc în regiunile $900 - 470$ și $550 - 340 \text{ cm}^{-1}$. Faptul că în pudrele crude obținute după hidroliza precursorului se observă de asemenea frecvențele caracteristice grupării Al-O-Co ($450 - 800 \text{ cm}^{-1}$) indică că scheletul Co-O-Al rămâne intact în timpul procesului de hidroliză. Totuși spectroscopia în infraroșu prezintă o serie de limite cum ar fi imposibilitatea de a distinge între structurile Co_3O_4 , Co_2AlO_4 și CoAl_2O_4 . În toți acești trei compuși se întâlnește aceeași structură cubică de spinel care diferă foarte puțin de la un compus la altul, prin parametrul de rețea : $8,104 \text{ Å}$ pentru Co_3O_4 (fișa JCPDS 42-147), : $8,086 \text{ Å}$ pentru Co_2AlO_4 (fișa JCPDS 38-0814), $8,104 \text{ Å}$ pentru CoAl_2O_4 (fișa JCPDS 44-0160) ⁵.

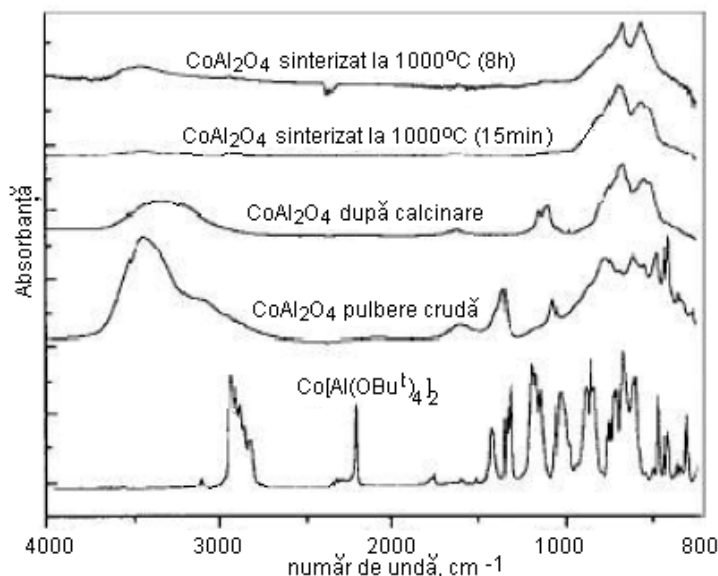


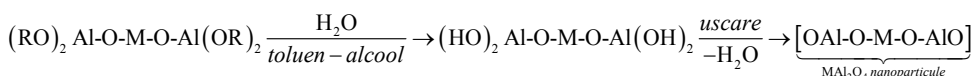
Fig. III.2. Spectre IR al pudrelor de CoAl_2O_4 brute, calcinate și sinterizate obținute plecând de la precursori de tip μ -alcoxid.

Teoretic, un hidroxid omogen se poate obține dacă hidroliza tuturor grupărilor $-\text{OR}$ din $\text{CoAl}_2(\text{OR})_8$ (aici fiind cuprinse și grupările $-\text{OR}$ terminale și în punte) se realizează cu același grad de hidroliză. Probabil grupările dublu pontate $\text{Al}-\text{OR}-\text{Al}$, datorate prezenței a doi cationi Al , sunt hidrolizate mai rapid decât grupările $\text{RO}-\text{Al}$ terminale, ceea ce conduce la ruperea punții și foarte posibil la segregarea fazelor. Acesta este motivul principal pentru care precursorii alcoxid μ -oxo metal unic nu sunt adecvați pentru obținerea de polioxizi omogeni în cazuri asemănătoare.

a.2. Precursor unic μ -oxo

În literatură se presupune că precursorii cu o singură punte μ -oxo alcoxid conduc la amestecuri multicomponente omogene, deoarece gruparea în punte $\text{M}-\text{O}-\text{Al}$ este mult mai puțin sensibilă la hidroliză în comparație cu gruparea $\text{M}-\text{O}(\text{R})-\text{Al}$. Ca urmare a acestei stabilități, se poate menține o fază omogenă pe toată durata hidrolizei precum și a proceselor care îi urmează și anume, condensarea și deshidratarea. Astfel compuși cu formula generală MAl_2O_4 s-ar putea obține prin încălzirea la

reflux de Al(OR)_3 și M(OAc)_2 în soluție de decalină la 80 – 190 °C ⁶. Acest tip de sinteză se poate descrie conform reacțiilor următoare:



P.N. Kapoor și colaboratorii⁷ au realizat experiențe simple pentru obținerea de CoAl_2O_4 prin intermediul unui precursor μ -oxo alcoxid. Studiile TEM (Transmission Electron Microscopy) și HRTEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy) au indicat că probele obținute sunt compuse din particule de 3-5 nm sub formă de agregate dezordonate și neaderente (Fig. III.3).

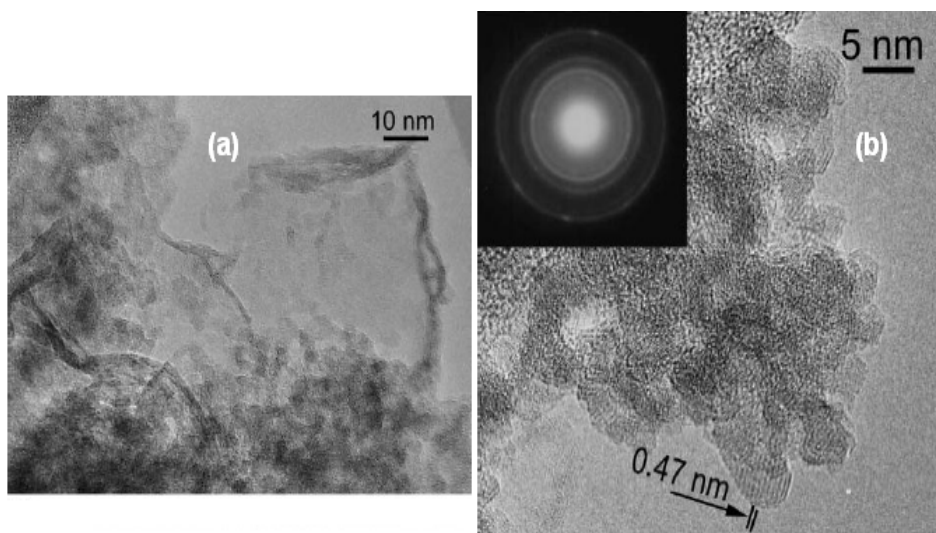


Fig. III.3. (a) Micrografie TEM a pulberii de CoAl_2O_4 obținută prin intermediul unui precursor μ -oxo alcoxid unic, după tratament termic la 500° C și sub vid; (b) HRTEM cu diagrama SAD prezentată în fereastră.

Pentru a demonstra că precursorii μ -alcoxid nu sunt produșii de plecare cei mai potriviți pentru a obține materiale monofazice de tip MAI_2O_4 , autorii au efectuat experiențe comparative cu $\text{Mg[Al(OPr}^i)_4]_2$ și $\text{Mg[Al(OPr}^i)_2]_2$. Analiza XRD (X-ray Diffraction) a probelor preparate prin uscare supercritică a pus în evidență, în cazul probei în care s-a

folosit precursorul $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OPr}^i)_4]_2$ prezența de MgO și de Al_2O_3 , ceea ce indică segregarea de fază. Totuși, Platero și colaboratorii⁸ au reușit obținerea de structuri spinel CoAl_2O_4 et de NiAl_2O_4 folosind o metodă sol-gel tradițională.

b. Amestecuri de precursori metal-oxid mononucleari. Metoda de obținere constă în realizarea de precursori de tip metal-oxid din cei doi cationi pornind de la o soluție care conține amestecuri de alcoxi metalici, nitrați și/sau acetati în diferite rapoarte. Un sol stabil se poate obține în prezența alcoolului și a stabilizatorilor de soluție adecvați, care sunt utilizați pentru evitarea floculării hidroxizilor metalelor tranzitionale. Avantajul metodei este acela că ea furnizează un procedeu de obținere suplu pentru oxizii doriți, prin schimbarea raportului între compușii metalici.

M. Zayat⁵ a arătat că în cazul CoAl_2O_4 , culoarea albastră cea mai intensă a fost obținută la un raport Co/Al de 1/3. Acest rezultat este în acord cu rezultatele prezentate de U.L. Stanger și al. Grupul de cercetare al lui U.L. Stanger⁹ a sintetizat precursorul utilizând $\text{Al}(\text{OBu}^s)_3$ și $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, folosind ca solvent $i\text{-PrOH}$ și EAA (acetoacetat de etil) ca stabilizator al soluției (Fig. III.4).

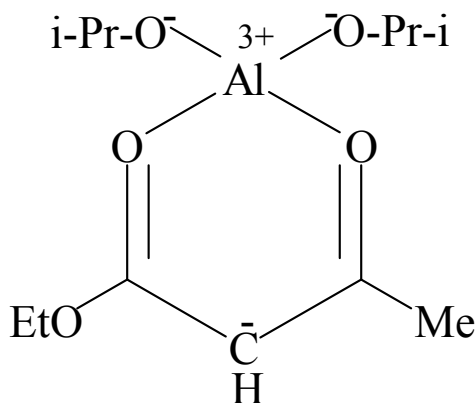


Fig. III.4. Modul de coordinaire al EAA la Al^{3+} .

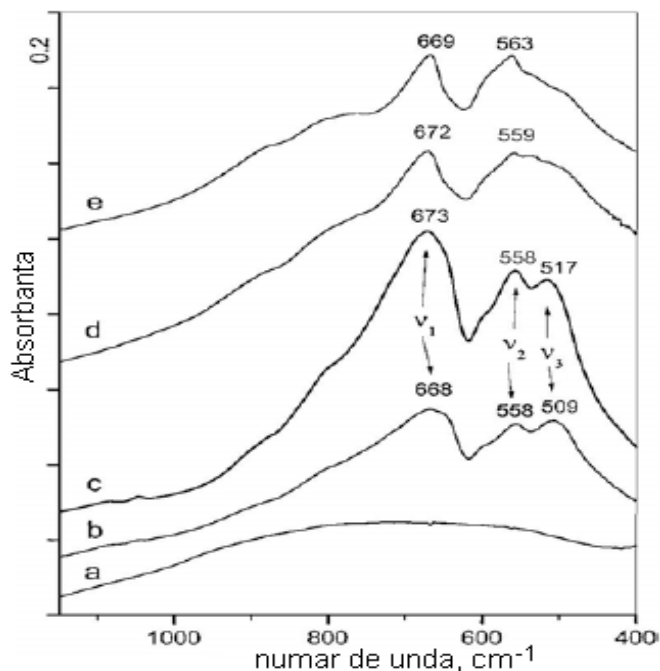


Fig. III.5. Spectre IR de absorpție (în KBr) a pudrelor de oxizi tratate termic la 650°C (a) Co/Al = 0, timp de calcinare (TC) 30 min., (b) Co/Al = 0,3, TC=30 min., (c) Co/Al=0,3, TC=90 min., (d) Co/Al=0,5, TC=30 min. și (e) eșantion care provine dintr-un precursor unic, Co/Al = 0,5, TC = 30 min.

Influența diferitelor rapoarte Co/Al asupra spinelului final este demonstrată prin spectroscopie în infraroșu realizată pe pudrele de oxizi încălzite la 650°C (Fig. III.5).

Aluminatul pur (Fig. III.5, spectrul a) prezintă în regiunea spectrală 1150-400 cm⁻¹ o bandă unică largă centrată pe aproximativ 710 cm⁻¹. Pentru raportul Co/Al = 0,3 ((b) și (c)), prezența benzilor IR caracteristice structurii spinel normale, care conține grupările CoO₄ și AlO₆ (ν_1 668-673 cm⁻¹), ν_2 (558 cm⁻¹) și ν_3 (509-517 cm⁻¹), indică faptul că faza spinel CoAl₂O₄ a fost formată la temperatura de calcinare de 650 °C. Totuși acest raport molar, mai scăzut decât raportul stoechiometric, are drept consecință formarea unei faze suplimentare de alumină. Calcinarea pudrei la 650 °C un timp mai îndelungat (90 de minute) a condus la spectre IR caracterizate de benzi mai înguste, atribuite structurii dorite. În plus se observă modificarea intensității relative a benzilor ν_2 și ν_3 : banda ν_2 a

devenit mai intensă ca banda ν_3 și amândouă benzile au devenit mai slabe în comparație cu banda ν_1 . În contrast, spectrele IR ale esantionului preparat la raportul stoechiometric 0,5, raport care inițial a fost presupus că va conduce la produsul cel mai bun prin acest procedeu, prezintă două benzi principale la aproximativ 670 și 560 cm^{-1} care sunt atribuite unei faze Co_3O_4 izolată, care s-a format alături de o fază de alumină de tranziție. Identificarea fazei Co_3O_4 s-a realizat prin comparare cu spectrul IR al spinelului Co_3O_4 foarte bine cristalizat, care prezintă două benzi de absorbție la 667 și 580 cm^{-1} . Absorbția de fond, destul de mare se datorează aluminei de tranziție (Fig. III.5a). Proba cu raportul molar 0,5 obținută plecând de la un precursor unic, prezintă de asemenea absorbția caracteristică fazei de alumină.

Pe scurt, spectroscopia IR a demonstrat că în produsul calcinat, benzile caracteristice structurii spinel, nu pot fi observate la un raport molar Co/Al în precursor mai mare de 0,3 care include raportul stoechiometric 0,5. Această concluzie poate explica de ce procedeele de preparare plecând de la precursori de origine unică necesită o temperatură de calcinare superioară la 800 $^{\circ}\text{C}$ pentru a obține culoarea albastră caracteristică a spinelului CoAl_2O_4 .

Spectrele UV-VIS pe filme obținute din oxizi cu raportul Co/Al de 0,3 sunt în bun acord cu rezultatele obținute din spectrele IR (Fig. III.6). O culoare albastră bine definită (pentru o grosime de film de 150-250 nm) s-a obținut după calcinare la 700 $^{\circ}\text{C}$. Spectrele au arătat benzi caracteristice pentru tranzițiile de spin permise ale Co^{2+} , structură $3d^7$ în coordinație tetraedrică ($^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ și $^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^2\text{T}_1(\text{G})$) la 544, 580 și la 625 nm, indicate în Fig. III.6 prin I, II și respectiv III.

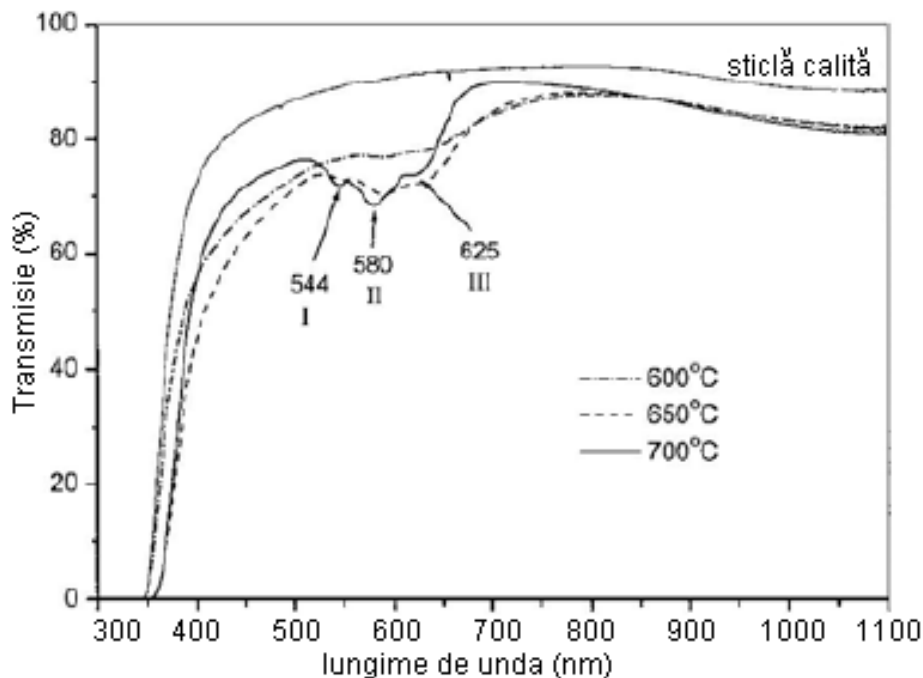


Fig. III.6. Spectre UV-VIS pentru filme de oxizi, cu raportul $\text{Co/Al} = 0,3$, depuși pe sticlă calită și calcinați la 600, 650 și 700°C.

În plus absorbția continuă din regiunea spectrală de sub 520 nm provine din tranzițiile electronice caracteristice ionilor de Co^{3+} în coordinație octaedrică.

Natura precursorilor cu cobalt influențează procesul de obținere. Descompunerea amestecurilor de precursori, preparate pornind de la acetat de cobalt sau nitrat de cobalt se realizează la temperaturi sub 400 °C pentru formarea oxizilor de cobalt. Probele obținute pornind de la amândouă tipurile de precursori prezintă o tranziție progresivă spre faza $\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ așa cum se observă din analiza DTA-TG (Fig. III.7) ⁵.

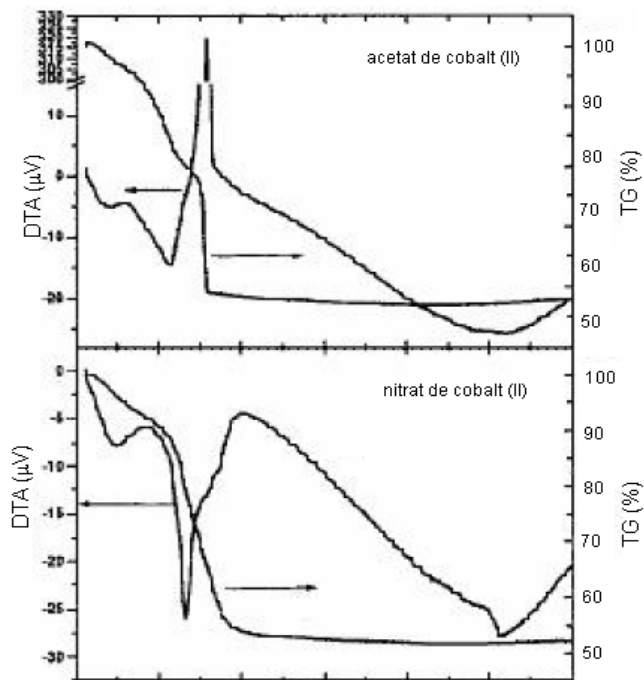


Fig. III.7 : Curbe DTA-TG obținute la prepararea CoAl_2O_4 ; eșantioanele au fost preparate plecând de la acetat de cobalt și nitrat de cobalt.

Totuși, accentuarea culorii albastre determinată prin UV-VIS și observație vizuală indică în cazul probelor preparate cu acetat de cobalt, că tranziția se produce la aproximativ 800°C , în timp ce în cazul utilizării nitratului de cobalt, tranziția se produce la aproximativ 1000°C . Explicația se poate găsi în calea de formare a stării solide sau/și în proprietățile oxidante și reducătoare ale anionilor nitrat și acetat în timpul descompunerii termice. Zayat și colaboratorii⁵ susțin că, condițiile oxidante în timpul formării fazei spinel, au condus la un grad mai înalt de inversiune în structura spinelului Co-Al, care are ca rezultat necesitatea utilizării de temperaturi mai ridicate pentru reconstituirea structurii de echilibru $\text{Co}_{1+x}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$.

Precursori nealcoxidici

Pentru sinteze de oxizi multicomponenți, este posibil de asemenea să se utilizeze și alți compuși de plecare nealcoxidici . Motivele înlocuirii

compusilor alcoxidici sunt în general legate de solubilitatea limitată în alcool a anumitor alcoxizi, lipsa uneori a produselor comerciale precum și după cum s-a afirmat anterior, costul ridicat al alcoxizilor.

Precursorii nealcoxidici cei mai utilizați sunt nitrații, clorurile sau săruri organice cum ar fi acetil acetonați și acetati. Utilizarea acestor compuși implică o chimie diferită, ridicând o serie de probleme cum ar fi eliminarea anionului din sistem¹⁰.

Metode de uscare a gelului.

Datorită faptului că în etapa de uscare a gelului poate să apară o agregare a particulelor precum și oricare alt tip de neomogenitate, această etapă este o etapă importantă a procesului de sinteză. Ca urmare, uscarea va avea un impact critic asupra proprietăților electronice și mecanice ale produselor finale. După ce gelifierea a fost completă, uscarea convențională se face în aer, la aproximativ 100°C, timp de mai multe ore. În plus gelurile pot să fie convertite în aerogeluri (solide transparente și poroase cu suprafață specifică înaltă și densitate mică) prin uscare supercritică. În mod obișnuit pentru uscare supercritică se utilizează CO₂ sau H₂O.

Într-un proces tipic, alcoolul este înlocuit de CO₂ supercritic ($T_c = 31,1^\circ\text{C}$, $p_c = 7,36\text{ MPa}$). În literatură au fost prezentate experiențe de uscare cu ajutorul CO₂ supercritic efectuate la 40 °C și 100 Bar. Avantajele acestei metode constă nu numai într-o agregare mai diminuată și în obținerea unei suprafețe specifice mai mari (Fig. III.8) ci și printr-o puritate mai mare a produsului obținut și în ușurința cu care se elimină dioxidul de carbon după tratament¹¹.

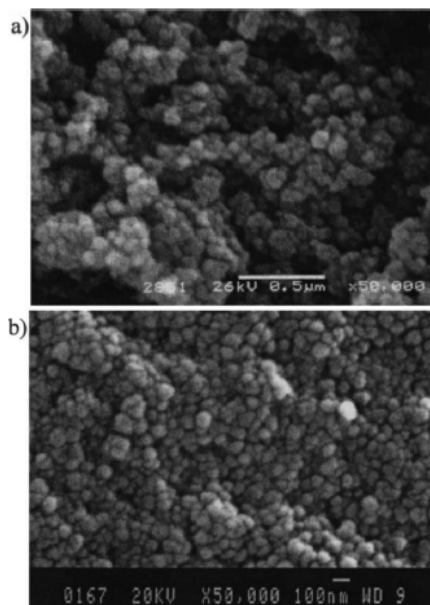


Fig. III.8. Imagini SEM a pulberilor de BaTiO_3 : a) pudră preparată prin uscare în aer; b) pudră obținută prin uscare supercritică folosind CO_2 -ul

Datorită faptului că uneori dioxidul de carbon reacționează cu oxizii metalici formând carbonații respectivi este necesară înlocuirea acestora cu alte fluide supercritice. În literatură sunt puține referiri la acest fapt.

III.1.3. Metoda gelului citrat (Penchini)

În cazul metodelor care utilizează gelurile citrat (Penchini) ionii metalici sunt stabilizați într-o rețea organică, în soluții de precursori și astfel se pot obține pulberi fine de oxizi după tratamente termice adecvate. Aceste metode oferă posibilitatea obținerii de compoziții cu mai multe elemente, caracterizate de o bună omogenitate și oferă un control riguros al stoechiometriei.

III.2.1. Principiul metodei.

Această metodă utilizează acidul citric (AC) ca ligand polichelatant de tip $\text{C}=\text{O}$ și ioni metalici. În metoda Penchini¹⁵ chelatul suferă un proces de polimerizare prin încălzire cu un alcool polifuncțional, de exemplu etilenglicolul ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). În metoda citrat procesul de chelatare are loc în timpul evaporării soluției de precursor, care conține săruri metalice și acidul citric. Continuând încălzirea se obține o rășină

vâscoasă și apoi un gel sticlos, transparent și rigid. Amestecul de ioni metalici este imobilizat în etapa de debut a formării rețelei rigide. Acest proces de imobilizare reduce în mod considerabil riscul segregării în diferite compoziții oxidice ale amestecului în timpul etapei de calcinare care urmează. În plus temperaturile minime de descompunere sunt mai scăzute, de exemplu 650°C pentru BaTiO_3 , comparativ cu 1000°C în cazul reacției convenționale în stare solidă.

III.2.2. Tipuri de procese

Nitrații metalici sunt utilizați deseori ca produși de plecare. Sinteza Sr_2CeO_4 sub formă de particule fine a fost realizată utilizând metoda gelului citrat, pornind de la o soluție de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ și de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ luate în raport molar stechiometric 2 : 1¹⁶. Acidul citric a fost dizolvat în această soluție de săruri și amestecul rezultat a fost agitat timp de trei ore la $75\text{--}80^{\circ}\text{C}$. După concentrarea soluției prin evaporare lentă s-a obținut un gel transparent de culoare galben-pal. Acest gel a fost uscat apoi în aer la 110°C , mojarat fin într-un mojar de agat și calcinat la diferite temperaturi cuprinse între 700 și 1000°C timp de 2 ore într-un cuptor în aer. Această metodă a fost aplicată cu succes pentru sinteza aluminatului de cobalt^{5,17}.

Metoda Penchini este aproape identică cu metoda gelului citrat, singura deosebire constând în faptul că nitrații metalici sunt dizolvați în alcoolii în loc de apă. Particule de CoAl_2O_4 foarte bine definite, cu un diametru de aproximativ 20 nm au fost obținute deja după sinterizare timp de 2 ore la 500°C , temperatură care este mult mai mică decât temperatura de formare necesară în cazul metodelor sol-gel (Fig.III.9)¹⁸.

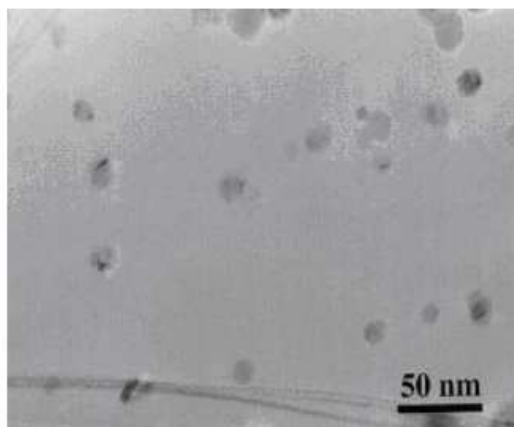


Fig. III.9. Micrografie HRTM a nanocristalitelor de CoAl_2O_4 tratate la 500°C .

III.2.3. Metoda de sinteză prin combustie la temperatură joasă

Aspecte generale. Tehnica de sinteză prin combustie la temperatură joasă s-a dovedit a fi o metodă extrem de ușoară care face economie de timp și care are un randament optim de sinteză pentru obținerea de pudre ultrafine. Această metodă este bazată pe gelificarea, urmată de combustie, a unei soluții apoase, care conține sărurile metalelor dorite și un anumit combustibil organic, care conduce în final la un produs voluminos și ușor, cu mare suprafață specifică.

Sunt destul de puține studii care se referă la prepararea oxizilor cu structură de spinel prin metoda combustiei la temperatură joasă, cu toate că astfel de metode pot produce în general pulberi de înaltă puritate și cu dimensiuni mici ale particulelor. În literatura de specialitate apar în prezent numeroase articole referitoare la metoda sol-gel cu toate variantele ei, care utilizează ca produși de plecare nitrați și oxalați metalici. Tehnicile de combustie în faza solidă au câteva avantaje asupra tehnicilor în soluție, datorită simplității lor și gradului mic de aglomerare al particulelor formate. Amestecurile de azotați metalici și uree, care suferă reacții puternic exoterme, pot fi descompuse termic pentru a obține oxizi de înaltă puritate. Această metodă a fost extinsă pentru mulți oxizi polimetalici. Metoda se poate aplica pentru mulți compuși oxidici prin descompunerea amestecului de nitrați metalici și un combustibil, urmată de tratamentul termic. Pulberile obținute pot fi caracterizate apoi prin difractometrie de raze X (DRX), iar proprietățile morfologice pot fi examinate prin microscopie cu scanare electronică (SEM), spectroscopie de vibrație IR și Raman sau prin altă metodă.

III.2.3.1. Principiul metodei

În principiu, nitrații tuturor constituienților se amestecă conform stoechiometriei împreună cu combustibilul. Raportul dintre nitrați și combustibil este păstrat la 1:0,8. Amestecul se mojarază până când ajunge ca o pastă, într-un mojar de agat, apoi se transferă într-un vas de sticlă încălzit în prealabil la 500 °C. Amestecul topit (lichid limpede) se usucă și apoi se descompune cu degajarea unei mari cantități de gaze. Reacția este completă după 5 minute, obținându-se o pulbere neagră. Aceasta este încălzită mai departe la diferite temperaturi, în intervalul 700-820 °C. Deoarece amestecul se topește întâi și apoi se descompune cu degajare de gaze, există un înalt grad de omogenitate a compoziției. Mai mult, pulberea obținută este constituită din structuri voluminoase, fragile.

Reacția este completă după 4-5 minute. Din cauza reacțiilor exoterme, pulberile au o compoziție complexă, nefiind un simplu amestec de oxizi, ceea ce deosebește acest proces, de descompunerea clasică a nitraților. Această pulbere a fost încălzită mai departe la 700 și 800 °C și comparată cu diagramele DRX ale pulberilor amestecurilor de oxizi încălziți la aceeași temperatură, în condiții identice. Deși nu apar schimbări apreciabile în difractogramele obținute prin această metodă și probele de amestecuri de oxizi încălzite la 700 °C, apar diferențe clare în cazul probelor încălzite la 800 °C. În aceleași condiții de tratament termic la 800 °C timp de 12 ore rămân mai multe maxime de absorbție care se datoresc în mod evident impurităților. Amestecurile de oxizi necesită încălziri mai îndelungate pentru a obține caracteristicile dorite. Proba tratată spre exemplu cu uree și sinterizată ulterior prin tratare la 800°C peste 30 de ore, conduce la obținerea unui amestec de faze. Morfologia probelor preparate prin metoda nitrați-uree constă într-o suprafață pufoasă și cu porozitate înaltă. Este foarte fragilă și poate fi ușor sfărâmată într-o pulbere fină. Aceasta pulbere intermediară, după încălzire la 700°C, se transformă într-o pulbere cu dimensiuni uniforme. Încălzind mai departe la 820°, morfologia particulelor se schimbă complet, transformându-se în granule de dimensiuni medii de 8-10 nm. Unele din aceste granule par a fuziona parțial, indicând o topire zonală. În concluzie, materialul de față prezintă o metodă simplă și rapidă de combustie în fază solidă, folosind amestecuri de nitrați și un combustibil organic, de exemplu uree. Pentru a prepara pulberi precursorare, aceste pulberi au fost tratate termic mai departe până la faza finală.

În ultimii ani au început să fie utilizate numeroase variante ale metodei de sinteză a feritei de cobalt (CoFe_2O_4) și prin care se obține o uniformizare a dimensiunilor particulelor, cu un grad de cristalizare ridicat. Cu toate acestea, multe din aceste metode nu pot fi aplicate la scară industrială datorită reactanților scumpi și/sau uneori, toxici și datorită etapelor de sinteză complicate sau datorită temperaturii de reacție ridicate și a timpului de reacție îndelungat.

Printre cele mai des utilizate metode de sinteză pentru feritele de cobalt, metoda combustiei discutate în acest subcapitol s-a dovedit a fi una dintre cele mai promițătoare metode datorită avantajelor pe care le oferă. Această metodă este simplă, rapidă și nu implică costuri ridicate. În plus, permite un control al stoechiometriei și al dimensiunilor cristalitelor,

aspect de o importanță majoră care influențează puternic proprietăților magnetice ale acestor ferite.

În principiu, sintezele prin combustie au la bază conceptele termochimice ale chimiei explozivilor și ale reacțiilor de propagare¹⁹. Această metodă se bazează pe o reacție chimică exotermă, de obicei foarte rapidă, cu auto-susținere la care participă una dintre sărurile metalice respective și un combustibil organic potrivit, dintre care, cei mai utilizați sunt ureea și acidul citric. Deci, un avantaj major al acestei metode este faptul că energia necesară realizării procesului chimic provine de la reacția în sine (reacție exotermă) și nu de la o sursă de căldură exterioară. Produsul rezultat este un gel uscat, cristalin cu o omogenitate și puritate chimică ridicată.

Alți compuși organici utilizați drept combustibili în sinteza prin combustie, regăsiți în publicațiile de specialitate, sunt glicina, oxalildihidrazida (ODH), carbohidrazida (CH), tetraformaltriazina (TFTA), N,N-diformilhidrazina (DFH), hexametilentetramina (HMT), etc. Cu excepția ureei, a glicinei și a HMT, majoritatea celorlalți combustibili amintiți sunt preparați plecând de la hidrat de hidrazină care este foarte toxică. Ureea este folosită, în general, în sintetizarea oxizilor pe bază de aluminiu deoarece aceste sisteme necesită o exotermicitate foarte ridicată²⁰.

HMT, cunoscută și sub denumirea de hexamină sau urotropină, a fost folosită drept combustibil în sintetizarea spinelului $MgAl_2O_4$ ²¹. Pentru aceasta cantități stoechiometrice de nitrați de aluminiu și magneziu au fost amestecate cu cantitatea corespunzătoare de HMT, preîncălzite la o anumită temperatură, după care supuse la un tratament termic la 400 °C.

Ureea este un combustibil des utilizat în sintezele prin combustie deoarece are o putere reducătoare foarte redusă producând un volum mic de gaze (4 moli/ mol uree), fiind disponibilă comercial, ieftină și care poate genera temperaturi foarte ridicate. Însă, experimental s-a demonstrat²² că, gazele generate de un exces de uree, sunt eliberate producând o mare degajare de energie, ceea ce determină o insuficiență a energiei necesare presinterizării și cristalizării.

În scopul obținerii feritei de Ni-Zn, cantități stoechiometrice de nitrat de zinc, nitrat de nichel și nitrat de fier au fost amestecate cu uree și încălzite la 300 °C. După eliminarea gazelor produse în procesul de

descompunere, amestecul a fost tratat la 700 °C, pastilat și sinterizat la 1200 °C timp de 2h.

În cadrul acestei metode, ca produși de plecare sunt utilizate săruri metalice oxidante, cum ar fi nitrații metalici, și un agent de combustie ca de exemplu acidul citric, acidul poliacrilic, uree etc. Acidul citric este agentul combustibil cel mai utilizat, el având nu numai funcția de agent reducător/combustibil, dar în mod egal și rol de agent de chelare. Raportul molar combustibil/nitrați din amestecul inițial are o influență mare asupra condițiilor de calcinare și asupra caracteristicilor cristalitelor sintetizate. Prin controlul raportului combustibil/nitrați și al temperaturii de calcinare s-a reușit obținerea de pudre nanocristaline cu structură spinel, care au cristalizat într-un mod omogen.

III. 2.3.2. *Tipuri de procese*

În prima fază a sintezei, sărurile metalice, în general nitrați sunt dizolvate în apă deionizată pentru a obține soluții de precursori cu un raport ionic între cationi în acord cu compusul final care se dorește a fi obținut. La aceste amestecuri de soluții se adaugă o cantitate importantă de acid citric și apoi pH-ul amestecului se ajustează la 7 cu amoniac. În timpul procesului de încălzire, în scopul de eliminare a apei, soluția se transformă într-un gel sticlos transparent. Acest gel precursor este preîncălzit pentru o deshidratare și mai avansată și această etapă este urmată de o autocombustie instantanee care conduce la formare unei mari cantități de gaze și a unei spume foarte afânate. Combustia poate să fie de tip flăcără vie sau flăcără înăbușită în funcție de concentrația în acid citric. Flăcările vii se sting în câteva secunde în timp ce flăcările înăbușite pot să dureze câteva minute. Tipul de combustie joacă un rol important asupra dimensiunii particulelor care rezultă în urma combustiei.

În cazul feritei de cobalt sintetizată prin metoda combustiei cu uree,²³ s-au utilizat ca precursori nitratii de cobalt și de fier la care s-a adăugat uree, toate în raport de 1 : 2 : 6.67. Amestecul respectiv a fost încălzit la 400 °C. Temperatura maximă atinsă în timpul reacției a fost de 1010 °C după aproximativ 30 de secunde.

Sinteza prin combustie la temperatură joasă poate fi de asemenea combinată cu metode de uscare prin atomizare în metoda combustiei emulsiilor, așa cum se poate observa în Fig. III.10.

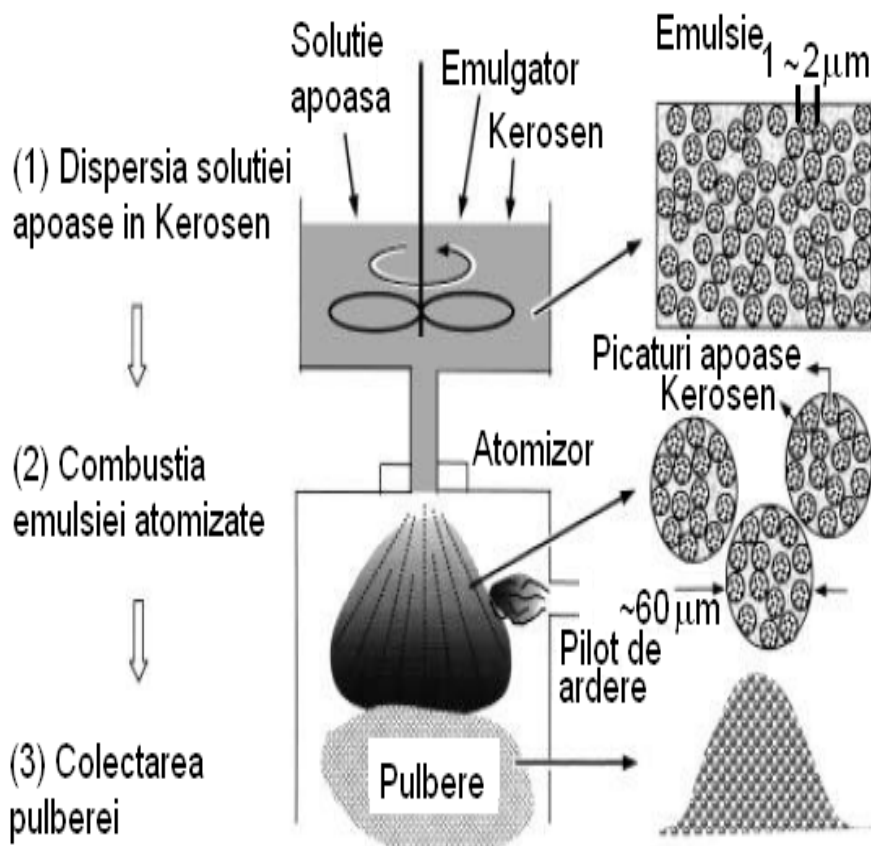


Fig. III.10. Schema metodei de combustie a emulsiilor

III.2.3.3. Controlul proceselor

În literatura de specialitate se găsesc numeroase articole care prezintă succesele metodei în domeniul sintezei de oxizi ceramici. Ca exemplu, putem cita prepararea de BaTiO_3 cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 100-200 nm²⁴, LiMnO_4 cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 10-100 nm (Fig. III.11)²⁵ sau a CoAl_2O_4 cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 9-110 nm.

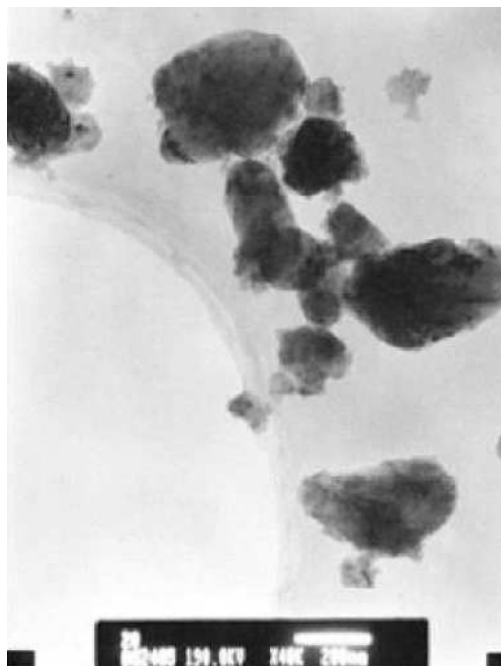


Fig. III.11. Micrografie TEM a particulelor de LiMnO_4 obținute prin metoda citrat cu combustie

W. Li²⁶ și colaboratorii au studiat efectul raportului acid citric/nitrat asupra comportamentului procesului de combustie și a dimensiunii particulelor care rezultă. În cazul sintezei de CoAl_2O_4 ei au constatat că procesul de combustie a avut loc cel mai intensiv și cel mai rapid la raportul acid citric/nitrat = 0,22 cu o flacără care emite lumină puternică și cu formarea unei pudre ușoare fine, colorată în albastru intens. Durata flăcării a fost de aproximativ 10 secunde. Rapoarte mai ridicate conduc la o combustie mai moderată, cu o flacără mai slabă și la un compus de culoare mai puțin intensă. Dimensiunile particulelor, calculate din difractogramele de raze X cu ecuația lui Scherrer prezintă cele mai mari valori în cazul cristalitelor de CoAl_2O_4 obținute la raportul acid citric/nitrat = 0,22. Explicația pentru această observație a fost aceea că acest raport a condus la temperatura cea mai ridicată pentru flacără și în consecință la cea mai mare creștere a dimensiunii granulelor. Ca o concluzie a acestor observații este aceea că pentru a produce cristalite mai fine este necesară o reacție mai puțin energetică între combustibili și oxidanți, având ca rezultat o temperatură de reacție mai scăzută.

III.2.3.4. *Procedul cu acid citric*

Acidul citric este un compus organic utilizat din ce în ce mai des în sintetizarea compușilor oxidici. Pe lângă rolul de combustibil, acesta are și rolul de chelatant prin intermediul legăturii C=O. Acest proces de chelatizare are loc în timpul evaporării soluției de precursori ce conține săruri ale ionilor metalici și acid citric. Continuând încălzirea sistemului se obține o masă vâscoasă, un gel rigid cu aspect sticlos. Amestecul de diferiți ioni metalici este imobilizat încă de la începutul formării rețelei rigide. Acest aspect reduce considerabil riscul formării de diferiți oxizi (faze secundare nedorite) înainte de calcinare. Deci, metoda citrat oferă un bun control al stoechiometriei dorite.

Ferita de Ni-Cu-Zn a fost sintetizată prin metoda citrat²⁴ plecându-se de la cantitățile corespunzătoare de nitrați. Raportul molar între nitrați și acid citric adăugat a fost de 1 : 1. Pentru a obține 50 g de ferită, amestecul respectiv a fost dizolvat în 600 ml apă distilată la care s-a adăgat o soluție de amoniac pentru a atinge un pH neutru. Soluția a fost încălzită la 135°C sub agitație continuă și constantă, urmată de obținerea unui xerogel. În urma unei combustii auto-susținute a gelului uscat s-a format pudra de ferită. Temperatura de sinterizare a fost de 900 °C timp de 2 h.

În cazul feritei de Co-Fe-Mn, când se substitue Fe cu Mn, cele șase compoziții ale seriei $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0.10; 0.25; 0.40; 0.60; 2.0$) au fost sintetizate plecându-se de la soluții de nitrat de fier (III) 2.6 M, nitrat de cobalt (II) 3.0 M și nitrat de mangan (II) 0.74 M (obținut prin solubilizarea unei pudre de mangan în acid nitric 20%)⁵⁰. Toți reactanții utilizați prezintă puritate analitică. După corecția volumică, s-a adăugat cantitatea necesară de acid citric, raportul molar între acid citric și ioni metalici fiind de 1 : 1. Pentru fiecare compoziție, amestecul de soluții a fost încălzit la 90 °C timp de 5h sub agitare continuă și uniformă. Gelul vâscos obținut a fost menținut pe o placă încălzită la temperatura de 200 °C timp de 5h. După eliminarea gazelor aferente s-a format pudra oxidică cu raportul între cationi dorit. Ulterior, pudrele au fost mojarate și supuse unor tratamente termice succesive de 250 °C, 300 °C și 400 °C timp de 2h, respectiv 500 °C și 650 °C timp de 3h. Probele au fost răcite în cuptor până la temperatura camerei. În urma remojarării și pastilării probelor, pastilele obținute au fost sinterizate la 850 °C timp de 10h, după care răcite, de asemenea, în cuptor până la temperatura camerei. Toate eșantioanele au fost investigate prin XRD, FTIR (Fourier Transform

Infrared Spectroscopy) pentru determinarea structurii și în final li s-au determinat proprietățile magnetice.

Studii IR. Având în vedere utilizarea în aceste sinteze a acidului citric drept componentă de complexare, gelifiere și combustie în scopul urmăririi descompunerii lui termice până la dispariția benzilor de absorbție a compușilor oxigenați ai carbonului din amestec și la formarea structurii spinelice ca fază unică a feritelor de cobalt substituite cu mangan, au fost realizate analize FT-IR la temperatura camerei pentru eșantioanele seriei $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ cu $x = 0; 0,10; 0,25; 0,40; 0,60; 2,0$. Au fost înregistrate spectre de absorbție pe probele care au fost supuse la diferite tratamente termice în funcție de protocolul de sinteză.

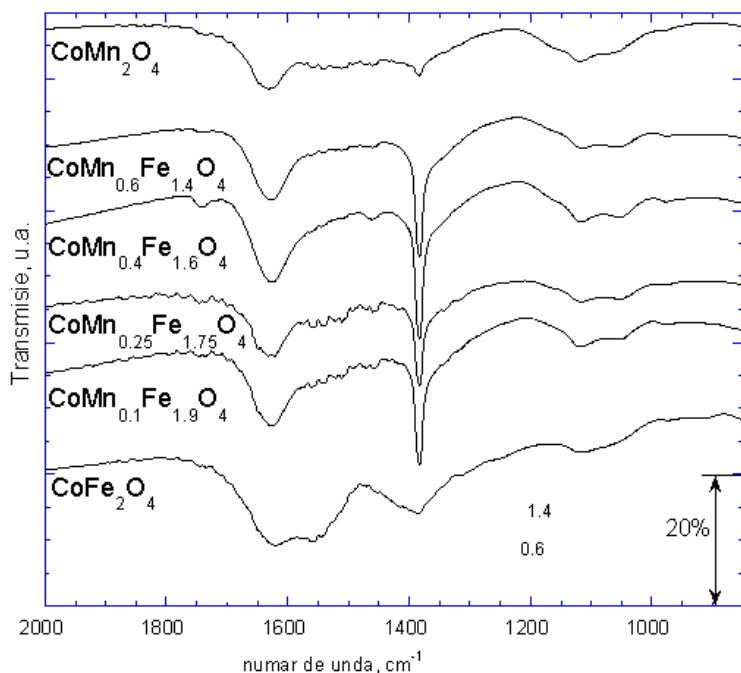


Fig. III.12. Spectre IR în domeniul $2000\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ ale probelor din seria $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ tratate termic la $250\text{ }^{\circ}\text{C}$

În Fig. III.12 sunt prezentate spectrele IR ale compușilor cu $x = 0, 0,1; 0,25; 0,4; 0,6$ și 2 după primul tratament termic de la $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Maximul de absorbție de la 1390 cm^{-1} este atribuit ionului azotat.²⁵ S-a atribuit acestei grupări banda de absorbție de la 1388 cm^{-1} datorată vibrației de alungire a legăturilor N-O din ionul NO_3^- . Acest maxim de absorbție dispăre după tratamentul de la $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Banda de absorbție de la 1110 cm^{-1} este atribuită grupării carbonat datorată vibrației de alungire simetrice a legăturilor carbon-oxygen.^{26,27} Acest maxim de absorbție dispare după etapa de presinterizare de la 850°C .

În Fig.III.12, în cazul benzii de absorbție caracteristice grupării carbonat, se poate observa o dedublare a maximului de absorbție odată cu creșterea gradului de substituție x, a Fe de către Mn. Această dedublare se poate explica prin coordinarea în punte a grupării carbonat, legare ce se diminuează după 500°C . În Fig. III.13 se poate observa dispariția dedublării maximului de absorbție datorat grupării carbonat.

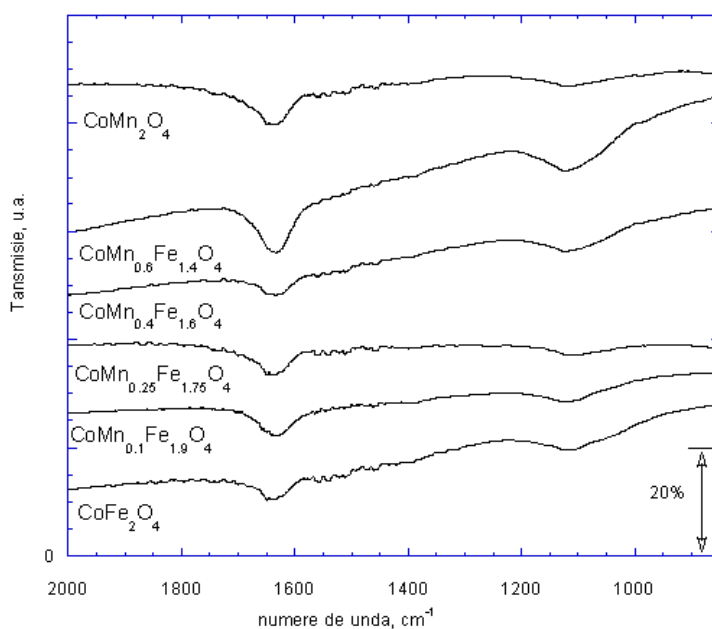


Fig. III.13. Spectre IR în domeniul $2000\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ ale probelor din seria $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ tratate termic la 650°C

Această dedublare a fost atribuită substituției cu cationi trivalenți și de către²⁷ în studiile sale asupra descompunerii termice ale hidrotalcitelor pe bază de cobalt. Putem concluziona, că speciile organice introduse prin sinteza citrat odată cu precursorii de reacție, dispar complet după presinterizarea la 650°C .

Pentru investigarea vibrațiilor de rețea vom analiza în cele ce urmează seturile de spectre IR redată în figurile III.14 și III. 15.

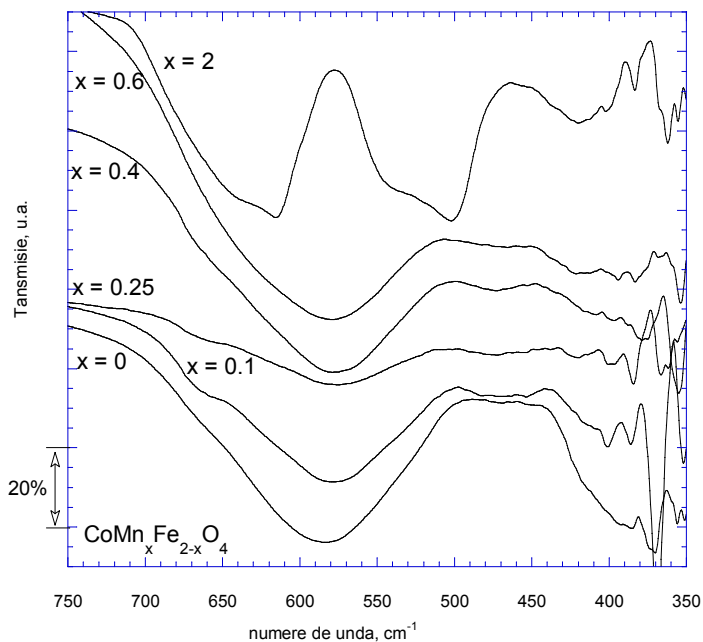


Fig. III.14. Spectre IR în domeniul $750\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ ale probelor din seria $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ tratate termic la 650°C

În Fig. III.14 sunt prezentate spectrele de absorbție ale compușilor sintetizați cu substituțiile $x = 0; 0,1; 0,25; 0,4; 0,6$ și 2 , în urma tratamentului termic la 650°C . Se poate observa demararea procesului de formare a structurii spinelice în cazul compușilor cu $x = 0; 0,1; 0,25; 0,4$ și $0,6$. Se observă banda de absorbție de la 585 cm^{-1} care poate fi atribuită vibrației de rețea Fe-O tetraedrice.

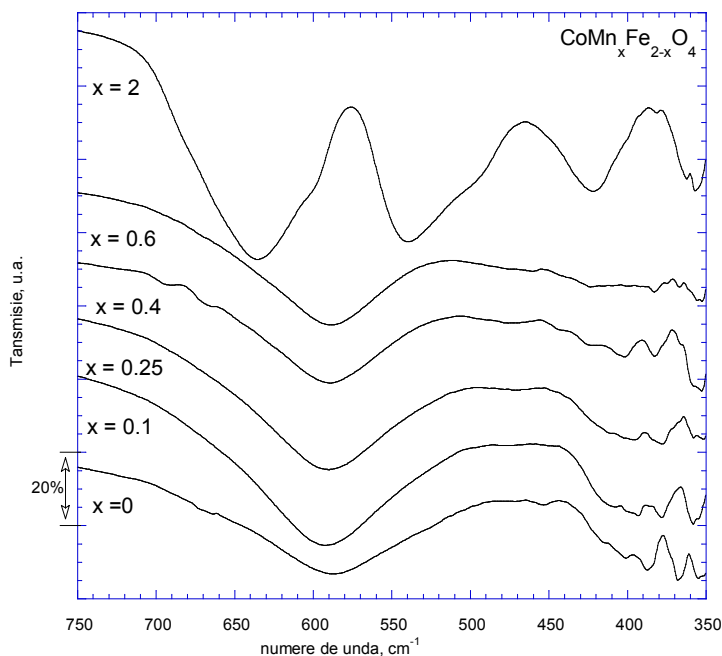


Fig. III.15. Spectre IR în domeniul 750-350 cm^{-1} ale probelor din seria $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ tratate termic la 850 $^{\circ}\text{C}$

Spectrele de absorbție ale feritelor de cobalt substituite cu mangan în urma tratamentului termic de 850 $^{\circ}\text{C}$ sunt prezentate în Fig. III.15. Maximul de absorbție atribuit vibrației Fe-O tetraedrice suferă o deplasare, odată cu creșterea lui x, spre numere de undă mai mari, ceea ce denotă o întărire a legăturii cu oxigenul realizată de ioni de Fe^{3+} aflați în centre tetraedrice.

În urma unui rafinament Rietveld aplicat difracției de neutroni pentru ferita de cobalt²⁸ s-a obținut o distribuție de cationi corespunzătoare formulei $(\text{Co}_{0.34}\text{Fe}_{0.66})[\text{Co}_{0.32}\text{Fe}_{0.68}]$. Parantezele rotunde delimitează locurile tetraedrice și cele pătrate locurile octaedrice.

Prezența cobaltului în centrele tetraedrice a putut fi pusă în evidență și în spectrele IR, unde apare un maxim de absorbție la 660 cm^{-1} datorită vibrațiilor unității CoO_4 . Cobaltul plasat în centri tetraedrici prezintă un maxim de absorbție în IR la 672.2 cm^{-1} ²⁹. Însă prin substituția fierului octaedric cu Mn^{3+} , are loc și o deplasare a cobaltului octaedric în centrele tetraedrice.^{30,31}

În cazul feritelor de cobalt substituite cu mangan, sintetizate prin metoda citrat, se observă că migrarea cobaltului octaedric în centrele

tetraedrice tinde să se anihileze odată cu creșterea temperaturii de sintetizare.

Analizând domeniul IR caracteristic absorbției centrelor octaedrice, remarcăm mai multe maxime de absorbție ce pot fi datorate prezenței în siturile octaedrice a fierului, cobaltului și manganului. Cu toate acestea, banda de absorbție de la 388 cm^{-1} s-a atribuit vibrației Fe-O și cea de la 379 cm^{-1} , vibrației Mn-O. Referitor la maximul de la 388 cm^{-1} , se remarcă o deplasare a acestuia spre numere de undă mai mari odată cu creșterea lui x (o creștere a tăriei legăturii Fe-O octaedrice). Deasemenea, în acest context, trebuie să se țină cont și de efectul Jahn-Teller pe care îl prezintă Mn^{3+} , care se traduce printr-o dedublare a maximelor, deci printr-o scădere a simetriei cubice.

Analizând spectrele de absorbție IR ale compusului CoMn_2O_4 , se poate observa faptul că faza spinelică nu este singura prezentă în acest compus. Însă, ținând cont de faptul că cobaltul tetraedric dă maxim de absorbție la 672 cm^{-1} ,²⁹ iar manganul octaedric, în domeniul $450\text{--}550\text{ cm}^{-1}$,³² se pot atribui benzile de absorbție de la 637 cm^{-1} unității CoO_4 și cele de la 537 respectiv 416 cm^{-1} , unității MnO_6 .

Comparând difractogramele obținute pe pudre calcinate la 650°C și respectiv 850°C (Fig. III.16a și III.16b) se observă că pentru toate substituțiile ferului cu manganul se obțin compuși cu structură de spinel cubic cu grupul spațial $\text{Fd}3\text{m}$.

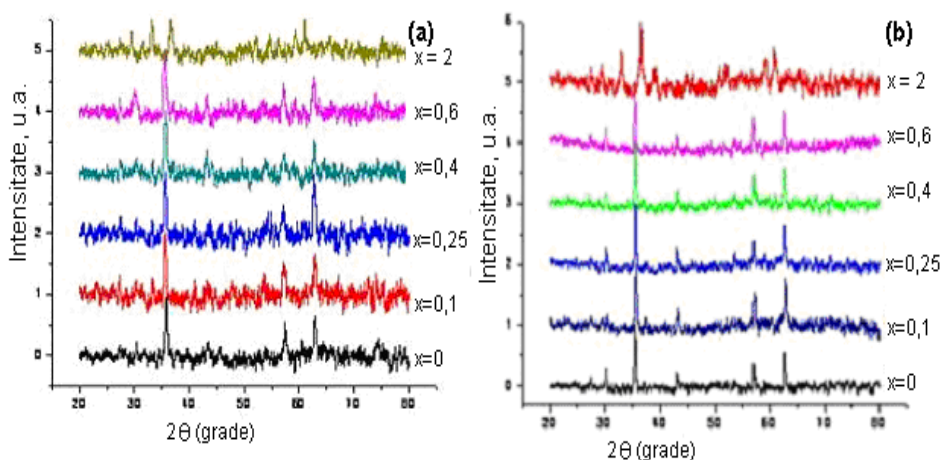


Fig. III. 16. Difractogramele de raze X pe pudre pentru seria $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ calcinate la: a) 650°C și b) 850°C

600⁰C pentru formarea de MFe_2O_4 . Datorită naturii exoterme a reacției de descompunere, temperaturile mai ridicate de tratament vor conduce la morfologii mai puțin optime și la o posibilă segregare de faze. În timpul procesului degajarea de gaze cum ar fi CO_2 , CO , NH_3 , vapori de apă nu numai că ajută la dezagregarea produselor, dar elimina în același timp căldura de combustie și în consecință împiedică fritarea prematură a pudrelor nanocristaline. Dimensiunile particulelor de $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ și $ZnFe_2O_4$ obținute în acest mod au fost de 4, 20 și respectiv 20 nm.

III.2.3.6. *Procedeu cu uree*

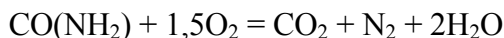
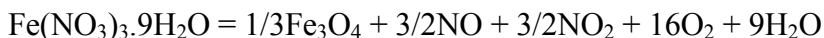
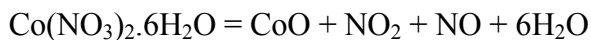
Prin acest procedeu s-au sintetizat, prin reacția de combustie, nanoparticule de ferită de cobalt, folosind reactivi de puritate analitică ca, nitrat de fier(III) ($(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$) nitrat de cobalt(II) ($(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$) și drept combustibil uree ($CO(NH_2)_2$).³⁷ Manipulările și reacțiile chimice au fost efectuate în aer, fără protecție de azot sau de alt gaz inert. Compoziția stoechiometrică a fiecărui amestec a fost calculată pe baza valențelor totale a formelor oxidate și reduse a agentului de oxidare și combustibilului, servind drept coeficienți numerici pentru echilibrare stoechiometrică, astfel încât raportul echivalent este unitar și eliberarea de energie este maximă pentru fiecare reacție. În conformitate cu conceptul chimic de propulsor termochimic³⁸, elemente ca H, C, Co și Fe sunt considerate ca elemente reducătoare, oxigenul fiind considerat un element oxidant, iar valența azotului în acest caz fiind considerată zero³⁹. Astfel totalul valențelor în nitratul de fer, ajungând până la -15 și nitratul de cobalt până la -10 ar trebui să fie echilibrate de totalul valențelor din combustibil, care ajunge până la +6. De aceea compoziția stoechiometrică a amestecului redox pentru a elibera maximum de energie pentru reacție, necesită ca $-40+6n = 0$ sau $n = 6,67$ moli de uree. De exemplu, pentru a obține $CoFe_2O_4$, reactivii ar trebui să fie combinați într-o proporție molară de 1:2:6,67 de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ și respectiv uree $CO(NH_2)_2$. Prin urmare, bazat pe faptul că, în proporție stoichiometric molară au fost calculate pentru loturi de $Co_xFe_{3-x}O_4$ cu $x = 0,79$; 0,88; 1,00; 1,07 și 1,15. Reactivii au fost amestecați manual într-un vas cu gură largă din cuarț, cu capacitatea de 300 cm³, care a fost încălzit până la aproximativ 400⁰C pe un suport cald, sub ventilație cu abur, în interiorul unui dulap. Cu creșterea temperaturii s-a produs topirea, obținându-se un lichid de culoare închisă, care prin fierbere devine vâscos. Imediat după formarea acestuia a avut loc o efervescență, urmată de un proces de

autoaprindere, care a condus rapid la creșterea temperaturii sistemului, cu apariția unui punct central de incandescență, care s-a propagat violent spre pereții vasului, determinând eliberarea unei mari cantități de gaze. Reacția a avut loc destul de repede obținându-se o spumă uscată și fragilă, care s-a transformat rapid în pudră la cea mai mică atingere. Temperatura maximă de reacție a fost determinată cu un termocuplu cromel-alumel, care a fost plasat deasupra gurii vasului de cuarț, aproape de flacăra produsă de autoaprindere. Timpul de reacție a fost determinat cu un cronometru digital

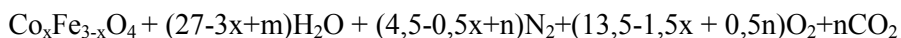
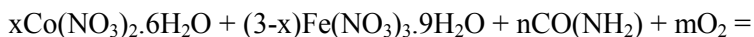
Eșantioanele astfel preparate, sub formă de pudră, au fost caracterizate prin difracție de raze X (DRX), folosind un diffractometru Shimadzu (model 6000), utilizând radiația CuK_α ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) într-un interval larg de unghiuri Bragg ($15 < 2\theta < 80^\circ$), cu o rată de scanare de $2^\circ/\text{minut}$ la temperatura camerei. Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată din difractogramă, utilizând maximele (3 1 1) în ecuația Scherrer⁴⁰:

$$P_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{1/2} \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{III.1})$$

unde $\beta_{1/2}$ este semilățimea din maximul de reflecție și λ este de lungimea de undă a radiației. Valoarea $\beta_{1/2}$ a fost determinată experimental prin integrarea suprafeței maximului (FWHM), prin aplicarea standardului de corecție. Mai departe s-au calculat și rafinat parametri celulei elementare, utilizând procedurile de regresie (Cell, Powder X software⁴¹), aplicate pentru pozițiile tuturor maximelor de reflexie importante. Suprafața specifică a fost măsurată cu ajutorul unui analizor automat de adsorbție fizică prin metoda BET. Spectrele IR de transmisie au fost obținute cu un spectrofotometru FTIR, pe pastile 1% de probă în KBr, în intervalul de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Prin microscopie electronică de transmisie (TEM) au fost înregistrate micrografii la o tensiune de accelerare de 120 KV. Mostrele au fost dispersate în 3ml de n-propanol și agitate ultrasonic timp de 5 min. Picăturile din această dispersie au fost plasate pe grile din cupru, acoperite cu un strat de rășină parlodion (soluție de nitroceluloză cu o compoziție specială) și filme de carbon și apoi uscate în aer. Măsurătorile magnetice au fost efectuate folosind un magnetometru, la un câmp magnetic de până la 9T, la temperatura camerei. Compoziția chimică de bază a tuturor eșantioanelor a fost determinată prin spectroscopie atomică, folosind un aparat comercial. Reacțiile de descompunere a amestecului sunt:



Din reacțiile de mai sus s-a înțeles că descompunerea ureei este puternic exotermă, contribuind la descompunerea nitraților, în produsele dorite, cu o viteză mare și cu un consum redus de energie din exterior. Ureea este considerată a fi mai adecvată ca și combustibil organic decât tetraformiat de triazina ($\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$), hidrazidă maleică ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$) și carbohidrazidă ($\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$), pentru că este ușor disponibilă în comerț, ieftină și generează cea mai înaltă temperatură în timpul arderii. Ansamblul reacțiilor de combustie în aer este următorul:



Astfel, nanoparticule de $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ au fost obținute prin reacția de ardere pentru $x = 0,79; 0,88; 1,00$ și $1,07$, folosind compoziția stoichiometrică molară a amestecurilor de săruri metalice și de combustibil. Amestecul ars, de îndată ce au fost eliminate gazele, produc o flacără tipică, așa cum este arătat în Fig. III.17. Reacția a fost destul de rapidă și a produs o pudră de culoare brun închis, care este atrasă ușor de către un magnet (este magnetizată ușor). Timpii de reacție necesari pentru a arde complet (pentru o combustie completă) au fost 20, 26, 28, 25 și 21 secunde pentru $x = 0,79; 0,88; 1,00; 1,07$ și respectiv 1,15. Temperaturile maxime atinse în timpul combustiei au fost 850, 870, 980, 940 și 1010°C pentru $x = 0,79; 0,88; 1,00; 1,07$ și respectiv 1,15. Se poate observa că ambele, temperaturile de reacție și timpii de reacție sunt destul de asemănătoare și respectiv asemănători pentru toate sistemele și deci nu pot avea un efect important asupra mărimii cristalitelor de pulberi de ferită de dimensiune nanometrică. De asemenea, compoziția chimică de bază a tuturor esantioanelor, determinată de spectroscopie atomică este în bun acord cu compoziția calculată având în vedere cantitățile din materialele de plecare, tabelul III.1.



Fig. III.17. Flacăra produsă în timpul reacției de combustie. Această reacție are loc timp de 30 secunde și ridică temperatura la peste 1000°C

Tabel III.1. Proprietăți fizice caracteristice ale probelor $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ preparate prin metoda combustiei cu uree.

Proba		Parametrul rețelei	Dimensiunea cristalitelor,(nm)	
Calculată ^{a)}	Determinată		DRX	BET
$\text{Co}_{0.79}\text{Fe}_{2.21}\text{O}_4$	$\text{Co}_{0.79}\text{Fe}_{2.21}\text{O}_4$	8.374 ± 0.004	27.57 ± 5.31	24.41 ± 1.78
$\text{Co}_{0.88}\text{Fe}_{2.12}\text{O}_4$	$\text{Co}_{0.81}\text{Fe}_{2.19}\text{O}_4$	8.385 ± 0.003	23.03 ± 5.09	19.50 ± 1.08
$\text{Co}_{1.00}\text{Fe}_{2.00}\text{O}_4$	$\text{Co}_{0.96}\text{Fe}_{2.04}\text{O}_4$	8.387 ± 0.002	26.86 ± 5.81	21.78 ± 1.48
$\text{Co}_{1.07}\text{Fe}_{1.93}\text{O}_4$	$\text{Co}_{1.08}\text{Fe}_{1.92}\text{O}_4$	8.372 ± 0.003	25.20 ± 5.41	27.20 ± 1.98
$\text{Co}_{1.15}\text{Fe}_{1.85}\text{O}_4$	$\text{Co}_{1.12}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_4$	8.318 ± 0.004	31.94 ± 6.37	31.70 ± 2.16

^{a)} Compoziția chimică calculată pe baza proporțiilor dintre cationii din reactivii de plecare

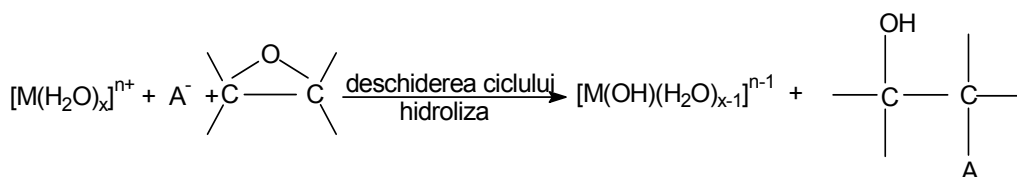
III.2.3.7. Procedul cu oxid de propilenă

O altă variantă a metodei sol-gel nealcoxid implică utilizarea unui epoxid ca agent de gelifiere. Această procedură necesită relativ puține

etape pentru obținerea oxizilor metalici, precum și o temperatură de lucru scăzută și de asemenea un cost scăzut.

Compușii oxidici cu structură de spinel CoAl_2O_4 , CoCr_2O_4 , ZnFe_2O_4 și CuCr_2O_4 , cu dimensiuni nanometrice (sub 60 nm), au fost sintetizați prin metoda sol-gel, utilizând drept agent de gelifiere propilen oxidul. Această metodă s-a dovedit a fi o variantă prin care se pot obține nanoparticule de oxizi micști, mai ales pentru cazurile în care unul din ionii metalici are o sarcină mai mică de +3.

Epoxidul acționează ca un consumator de acid prin protonarea oxigenului epoxidic urmată de deschiderea ciclului. Conform reacției (1), epoxidul consumă protonii din apa aquacomplecșilor $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}$ care promovează hidroliza și condensarea, conducând la formarea unui gel⁴².



Prin acest proces au fost obținuți o serie aerogeli de oxizi metalici^{42,43,44,45} și nanoparticule^{46,47,48}. Prin metoda epoxid, până în anul 2001 nu au fost prezentate în literatura de specialitate sinteze de oxizi micști bimetalici în care unul din ionii metalici să aibă sarcina mai mică de +3. Gash și colaboratorii^{42,43} afirmă că geluri de oxizi metalici nu pot fi obținute prin metoda epoxid din soluții apoase de ioni metalici care au o sarcină mai mică de +3. Gash își susține poziția prin faptul că aciditățile aqua complecșilor ionilor M^{2+} , $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$, sunt mult mai scăzute decât cea corespunzătoare aqua complecșilor, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}$, corespunzători ionilor M^{n+} cu $n = 3, 4, 5, 6$. De asemenea ar putea diminua ușor protonarea epoxidului adăugat cu creșterea ulterioară a pH-ului. Viteza lentă al procesului de hidroliză poate permite ca desfășurarea reacției să ajungă la un grad important și să cauzeze precipitarea.

În 2005, H. Cui și colaboratorii⁴⁹ a folosit metoda sol-gel epoxid, utilizând ca agent de gelifiere propilen oxidul, pentru a obține nano-oxizi cu structură de spinel în care unul din ionii metalici au sarcina mai mică decât +3. Astfel s-au putut obține ferita de zinc (cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 8 și 20 nm) precum și alți spineli CoAl_2O_4 ,

CoCr_2O_4 , și CuCr_2O_4 . Ca reactivi de plecare s-au utilizat nitrații hidratați corespunzători ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ precum și propilen oxidul ; ca solvent s-a utilizat alcool etilic absolut.

Mersul sintezei a fost același pentru toți oxizii micști sintetizați, singura diferență intervenind în temperatura de calcinare, care a fost de 750°C pentru CoAl_2O_4 , în timp ce pentru restul s-a lucrat la 700°C .

Modul de lucru utilizat de H. Cui și colaboratorii⁴⁹ pentru obținerea de ZnFe_2O_4 a fost următorul. La 15 mL de soluție în etanol de concentrație $[\text{M}_{\text{Zn}}^{2+} + \text{M}_{\text{Fe}}^{3+}] = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, obținută din sărurile corespunzătoare luate în cantități stoechiometrice se adaugă 4,96 g propilen oxid (raportul molar propilen oxid / $[\text{M}_{\text{Zn}}^{2+} + \text{M}_{\text{Fe}}^{3+}] = 10$). Timp de câteva secunde are loc o reacție exotermă, urmată de un proces gradat de gelifiere de la suprafața spre fundul soluției. Timpul de formare a gelului depinde de tipul ionilor metalici și de concentrația lor în soluție. Gelul este lăsat să îmbătrânească la 50°C timp de 3 ore într-un vas închis, apoi uscat în aer timp de 24 ore la 50°C și în final încă 12 ore la 100°C . Xerogelul rezultat este mărunțit și mojarat până la starea de pulbere (pulbere precursoră) și calcinat la 750°C . Autorii subliniază că un fenomen foarte interesant este faptul că amestecând ionii M^{2+} și M^{3+} în soluția etanolică se evită precipitarea $\text{M}(\text{OH})_2$ la adăugarea propilen oxidului în amestec.

Curbele DTA/TG ale degradării pulberilor precursoră de CoAl_2O_4 , CoCr_2O_4 , CuCr_2O_4 și ZnFe_2O_4 cu compoziție stoechiometrică indică o pierdere progresivă de masă în jurul temperaturii de 100°C acompaniată de un maxim larg endotermic care este atribuit evaporării apei libere. După 100°C curba DTA corespunzătoare probei de ZnFe_2O_4 prezintă numai un maxim la 226°C și atribuit arderii componentelor organice (Fig. III.18). Peste această temperatură, se observă numai o pierdere slabă de masă care este atribuită eliminării apei rezultate din reacțiile de condensare.

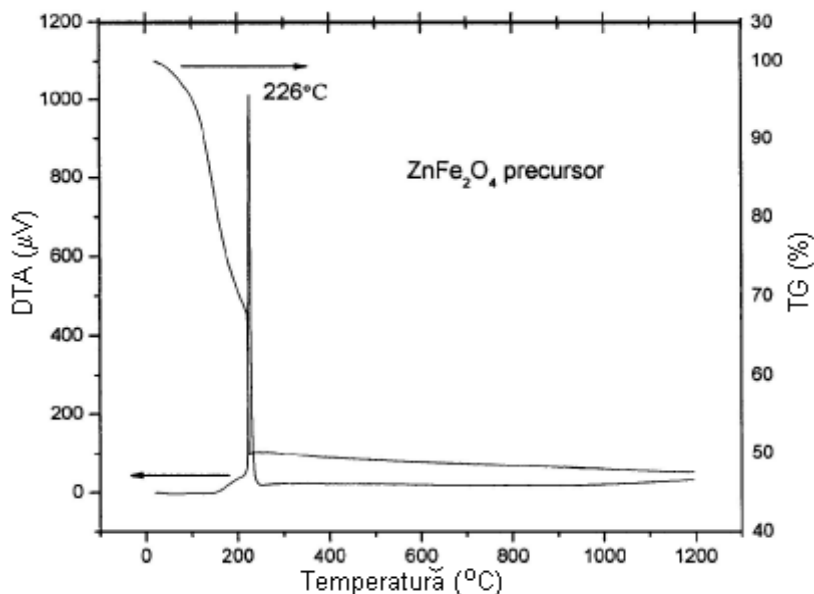


Fig. III.18. Curbe DTA-TG pentru precursorul de ZnFe_2O_4 .

Oxizii sintetizați au fost investigați folosind difracția de raze X pe pudră. În cazul oxidului de tip spinel stoechiometric ZnFe_2O_4 ($\text{Zn/Fe} = 0,5$) analiza DRX a indicat numai prezența fazei spinel (JCPDS 22-1012).

III.2.4. Metoda aerosolului

Această metodă este, de asemenea, definită ca o metodă în fază gazoasă. Este convenabilă și eficientă din punctul de vedere al costurilor de producție, când este utilizată la scară largă în producția industrială a materialelor multicomponente.

III.2.4.1. Principiul metodei

Aerosolii sunt suspensii de mici particule solide sau lichide dispersate într-un gaz. Există două metode de preparare a particulelor ultrafine, prin procedee aerosol. Prima metodă implică generarea de vapori suprasaturați dintr-un reactant, urmată de nucleerea omogenă (conversia gazului la particule). Al doilea procedeu implică generarea de picături de lichid care suferă apoi un tratament termic pentru a fi transformate în particule solide (conversia lichidului la particula). Acest al doilea procedeu se aplică la obținerea materialelor multicomponente¹².

III.2.4.2. Tipuri de procese

Cele mai utilizate metode pentru conversia lichid la solid o reprezintă pulverizarea uscată și pulverizarea pirolitică. După obținerea soluției de precursor metalic (sare) urmează atomizarea în picături care apoi sunt conduse într-un cuptor. Evaporarea solventului, uscarea, precipitarea, reacții în faza gazoasă și piroliza sunt procese care apar în cuptor și conduc la formarea produsului final.

Pulverizarea uscată este similară cu pulverizarea pirolitică¹³, excepție făcând tipul de precursor. Pulverizarea uscată se realizează folosind particule coloidale dispersate. Această metodă este capabilă să conducă la obținerea de granule unice sferice, uniforme care au în general dimensiune între submicroni și milimetru. Dacă suspensia este formată din nanoparticule coloidale, (particulele primare), granulele rezultate sunt tot de dimensiune nano și conduc la pulberi granulate nanostructurate. Prin urmare pulverizarea uscată poate fi un proces adecvat pentru realizarea de nanoparticule formate din granule sferice, cu dimensiune submicronică, care pot să fie ulterior compactate în forme macroscopice.

III.2.4.3. Controlul procesului

Raportul dintre reactanții dizolvați în soluția agitată determină compoziția particulelor finale.

Dimensiunea medie și distribuția dimensiunilor particulelor depind de dimensiunea picăturilor atomizate precum și de concentrațiile precursorilor în soluția de pornire. Proprietățile precursorilor, debitul gazului purtător (de exemplu timpul de staționare în zona caldă) și temperatura va afecta în principal morfologia particulelor și gradul de aglomerare, așa cum se ilustrează în Fig. III.19.

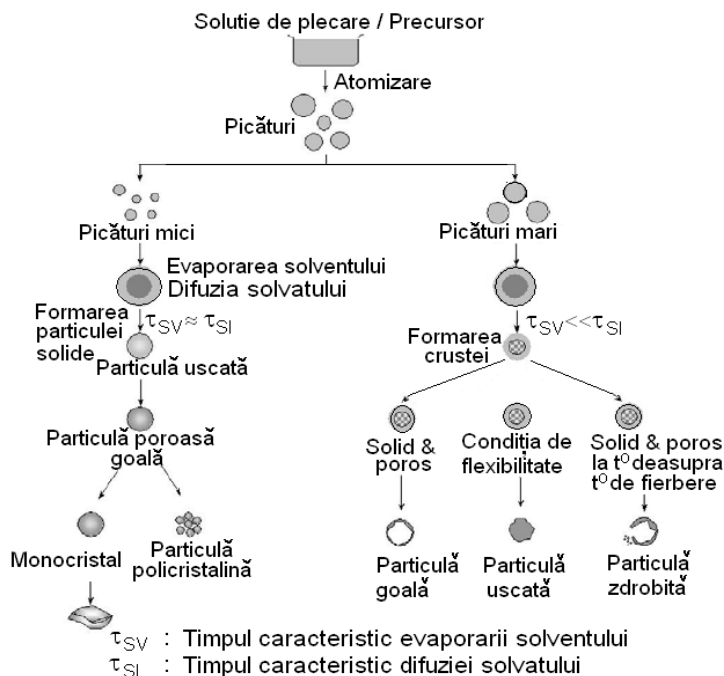


Fig. III.19. Morfologia particulelor preparate prin metoda pulverizării

Cu toate acestea, datorită eficienței limitate a generării picăturilor foarte fine, se formează în general particule cu dimensiunea care variază de la nivelul submicronic până la nivel de micrometri. S-au făcut încercări pentru introducerea unei forțe externe, care să sfărâme particulele mari în particule fine. De obicei au fost implicați combustibili de tipul alcoolilor, ureei și zaharozei. În timpul descompunerii acestor combustibili, o temperatură înaltă a flăcării sau procesul de combustie, dă naștere la o evoluție bruscă a degajării unei cantități considerabile de căldură și gaze, contribuind la procesul de sfărâmare a particulelor mari, cuplate cu procesul de formare a particulelor, care provin din procesul de evaporare. Precizăm că pentru fragmentarea particulelor până la nivel nanometric sunt eficiente și alte metode, cum ar fi electropulverizarea și pulverizarea pirolitică la presiune scăzută. Recent, metoda pirolitică de pulverizare, în prezența unei sări metalice¹⁴, a fost utilizată pentru separarea nanocristalitelor, prin introducerea unor compuși, care ar putea să se distribuie pe suprafața nanocristalitelor pentru a preveni aglomerarea lor.

BIBLIOGRAFIE

- ¹ D. Segal, *J. Mater. Chem.*, **7**[8], 1297-1305 (1997).
- ² G. Otero Arean, M. Penarroya Mentrut, E. Escalona Platero, F.X. Llabrés i Xainena, J.B. Parra, *Mater. Lett.*, **39**, 22-27 (1999).
- ³ F. Meyer, R. Hempelmann, S. Mathur, M. Veith, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1755-63 (1999).
- ⁴ R.C. Mehrotra, A. Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, **70**[11-12], 885-92 (1993).
- ⁵ M. Zayat, D. Levy, *Chem. Mater.*, **12**, 2763-69 (2000).
- ⁶ J. Rai, R.C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solids*, **134**, 23-31 (1991).
- ⁷ P.N.Kapoor, D. Heroux, R.S. Mulukutla, V. Zaikovskii, K.J. Klabunde, *J. Mater. Chem.*, **13**, 410-14 (2003).
- ⁸ E. Escalona Platero, C. Otero Arean, J.B.Parra, *Res. Chem. Intermediat*, **25**[2], 187-94(1999).
- ⁹ U.L. Stangar, B. Orel, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **26**, 771-75 (2003).
- ¹⁰ M. Guglielmi, G. Carturan, *J. Non-Cryst.Solids*, **100**[1-3], 16-30 (1988).
- ¹¹ Z.Novak, Z. Knez, I. Ban, M. Drofenik, *J. Supercrit. Fluids*, **19**, 209-15 (2001).
- ¹² A.E. Gash, T.M. Tilltson, J.H. Satcher Jr., L.W. Hrubesh, R.L.Simpson, *J. Non-cryst. Solids*, **285**, 22-28 (2001).
- ¹³ K. Okuyama, I.W. Lenggoro, *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 537-47 (2003)
- ¹⁴ B. Xia, I.W. Lenggoro, K. Okuyama, *Chem. Mater.*, **14**, 2623-27 (2002).
- ¹⁵ M.P. PENCHINI. *US Pat.*, 3330697 (1967).
- ¹⁶ X. Yu, X. He, S. Yang, X. Yang, X. Xu, *Mater. Lett.*, **58**, 48-50 (2003)
- ¹⁷ W. Cho, M. Kaknuma, *J. Alloys Compcl.* **287**, 87-90 (1999).
- ¹⁸ J. Merkh, H. Jungk, C. Feldmann, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1311-14(2000).
- ¹⁹ S.R.Jain, K.C.Adiga, V.R.Pai Vernecker, *Combust. Flame* **40**, 71 (1981).
- ²⁰ J.J.Kingsley, K.C.Patil, *Mater. Letter*, **6**, 427, (1988).
- ²¹ A. S. Prakash, A. M. A. Khadar, K. C. Patil and M. S. Hegde, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **10**(3), 135-141 (2002).
- ²² V.C.Sousa, A.M.Segadaes, *Intern. J. Inorg. Mater*, **1**, 235-241 (1999).
- ²³ A.F.Junior, E.C.Lima, *J. Magn. Magn. Mater.*, **308**, 198-202 (2007).
- ²⁴ Y.Zue, Ji Yhou, *J. Magn. Magn. Mater.*, **208**, 55-60 (2000).
- ²⁵ T. Krishnaveni, S. R. Murthy, F. Gao, Q. Lu and S. Komarneni, *J.Mater.Sci.* **41**, 1471-1474 (2006).
- ²⁶ Q.Williams, *Infrared, Raman and Optical Spectroscopy of Earth Materials*, in Thomas J. Ahrens (editor) *Mineral physics and crystallography : a handbook of physical constants*, AGU online, 291 (1995),
- ²⁷ Javier Pérez-Ramírez, Guido Mul, Freek Kapteijn and Jacob A. Moulijn,

- Journal of Materials Chemistry*, **11**, 821 – 830 (2001).
- ²⁸ N C.Lin, A.J.Rondinone, *Pure Appl.Chem.*, **72** (1-2), 37-45 (2000).
- ²⁹ A. Yu. Chapskaya, N. I. Radishevskaya, N. G. Kasatskii, O. K. Lepakova, Yu. S. Naiborodenko and V. V. Vereshchagin, *Glass and Ceramics*, 62 (11-12), 337-400 (2005)
- ³⁰ K.Krieble, T.Schaeffer, *J. App. Phys.*,**97**, 101 (2005).
- ³¹ K.J.Kim, H.K.Kim, *J. Magn. Magn. Mater*, **304**, 106 (2006).
- ³² Bernard Gillot, Stephane Buguet and Etienne Kester, *J. Mater.Chem.*, **7**(12), 2513-2517 (1997).
- ³³ K. Takatori, T. Tani, N. Watanabe, N. Kamiya, *J. Nanoparticle Res.* **1**, 197-204 (1999).
- ³⁴ K. Du, H. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **352**, 250-54 (2003).
- ³⁵ W. Li. J. Li, J. Guo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 2289-95 (2003).
- ³⁶ R.N. Das, *Mater. Lett.*, **47**, 344-50 (2001).
- ³⁷ A. F. Junior, E. Celma de Oliveira Lima,M. A. Novak, P. R. Wells Jr, *J. Magn. Magn. Mater*, **308**, 198–202, (2007)
- ³⁸ S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R. Pai Vernecker, *Combust. Flame*, **40**, 71(1981).
- ³⁹ U T. Mimani, *Resonance*,**2**, 50, 2000
- ⁴⁰ P. Sherrer, *Cottinger Nachr.*, **2** 98 (1918).
- ⁴¹ C. Dong, H.M. Chen, F. Wu, *J. Appl. Crystallogy*, **32**, 168, (1999).
- ⁴² A.E. Gash, T.M. Tillotson Jr., J.H. Satcher; J.F. Poco, L.W. Hrubesh,, R.L. Simpson, *Chem. Mater.* **13**, 999 (2001).
- ⁴³ A.E. Gash, T.M. Tillotson, Jr. J.H. Satcher, L.W. Hrubesh,, R.L. Simpson, *J. Non-Cryst. Solids* **285**, 22 (2001).
- ⁴⁴ D. Suh, T. Park, W. Kim,, I. Hong, *J. Power Sources*, **117**, 1 (2003).
- ⁴⁵ R.A. Reibold, J.F. Poco, T.F. Baumann, R.L. Simpson Jr., J.H. Satcher, *J. Non-Cryst. Solids*, **319**, 241 (2003).
- ⁴⁶ Y. Xie, *J. Am. Ceram., Soc.* **82**, 768 (1999).
- ⁴⁷ W. Dong, C. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1676 (2002).
- ⁴⁸ B.J. Clapsaddle, A.E. Gash Jr., J.H. Satcher, R.L. Simpson, *J. Non-Cryst. Solids*, **331**, 190 (2003).
- ⁴⁹ H. Cui, M. Zayat, D. Levy, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **35**, 175–181, 2005.
- ⁵⁰ M.N. Palamaru, A.R.Iordan, C.D. Aruxandei, I.A.Gorodea, E.A.Perianu, I.Dumitru, M.Feder, O.F.Caltun, *J. Optoel. Adv. Mater*, **10**(7), 1853 (2008).

IV. Filme subțiri.

Obținerea filmelor subțiri de ferită de cobalt

IV.1. Tehnici de depunere a straturilor subțiri.

IV.1.1. Depunere prin ablație laser (PLD)

Când un fascicul laser de mare putere este focalizat pe țintă dintr-un material oxidic electroni, atomi și aglomerări de particule sunt ejectate de pe suprafața acesteia. Particulele “smulse” au energii foarte mari (corespunzând unei temperaturi de câteva sute de Kelvin) și formează o plasmă luminescentă (numită în engleza “plume”) perpendiculară pe suprafața țintei. Această plasmă poate condensa pe un substrat, formându-se astfel stratul subțire. În foarte multe situații particulare se recomandă încălzirea substratului pentru a asigura recristalizarea materialului. Interacțiunea radiației laser cu ținta (solidă) este complexă, pentru că energia electromagnetică este transformată în energie termică, chimică și mecanică, provocând excitarea electronică, vaporizarea și ablația materialului¹. Toate aceste fenomene depind atât de energia și frecvența impulsurilor laserului, cât și de proprietățile optice, termodinamice și morfologice ale țintei.

Utilizarea radiației laserului pulsant pentru a evapora materialul țintei are câteva avantaje. În primul rând, puterea foarte mare a fasciculului laser ($\sim 10^8$ W/cm²) permite evaporarea oricărui material ce absoarbe radiația laser. Depunerea prin ablație laser este o tehnică ce poate fi aplicată unei largi game de materiale². În plus, aceste fascicule laser de scurtă durată produc o vaporizare instantanee a materialului țintei ceea ce asigură păstrarea stoechiometriei țintei în stratul subțire depus. Acesta este un mare avantaj al PLD (pulsed laser deposition) în raport cu alte metode de depunere a straturilor subțiri, pentru că această proprietate permite folosirea chiar și a materialelor chimic complexe.

Prima utilizare a acestei tehnici de depunere a straturilor subțiri prin ablație laser datează din 1965³, dar tehnica a fost cu adevărat folosită din 1987, când straturi supraconductoare la T_C înalte au fost obținute prin PLD. Această tehnică de depunere prezintă un interes major datorită simplității implementării și flexibilității geometriei instalației. Cu un sistem optic simplu direcția fascicului laser poate fi ușor modificată. Un laser poate astfel deservi mai multe incinte în care se pot face depuneri de diverse materiale. Mai multe straturi subțiri pot fi ușor depuse în aceeași incintă cu ajutorul unui sistem cu mai multe ținte mobile și interschimbabile.

Principalele probleme care apar în aceasta metodă sunt neomogenitatea în grosime, datorată direcționalității mari a descărcării cât și depunerea unor aglomerări de particule în cazul unor energii mari ale fascicului laser. Direcționalitatea descărcării este foarte mare datorită faptului că particulele sunt ejectate perpendicular pe suprafața țintei. O anumită distribuție unghiulară este obținută datorită interacțiunilor dintre particulele ce formează plasma. Distribuția poate fi lărgită introducând un gaz în incintă - ca urmare a interacțiunilor dintre particulele scoase din țintă și atomii gazului introdus.

Schema de principiu a unui dispozitiv PLD este prezentată în Fig.IV 1. La intrarea în incintă, fasciculul laser este focalizat pe țintă cu ajutorul unei lentile convergente. O plasmă luminescentă se formează datorită interacțiunilor laserului cu materialul țintei. Particulele ce formează plasma se deplasează spre substratul încălzit, unde condensează și formează stratul subțire. Incintele în care au loc astfel de depuneri sunt prevăzute cu robinete ac care permit schimbarea gazului de lucru și reglarea presiunii. Un sistem de pompe (preliminară și de vid înalt) asigură depoluarea incintei.

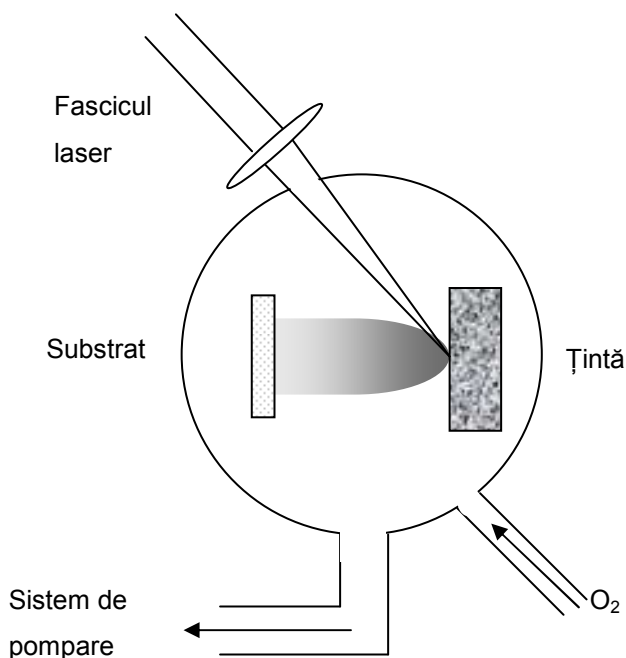


Fig.IV.1. Schema unui dispozitiv PLD

Pentru a asigura stoechiometria în oxigen, depunerile de oxizi prin ablație laser sunt realizate în prezența acestui gaz. Calitatea straturilor depuse depinde de mai mulți parametri, ajustabili, precum: energia fascicului laser, presiunea gazului folosit în timpul depunerii, distanța țintă-substrat și temperatura substratului. Energia laserului trebuie să depășească pragul de ablație pentru a obține plasma, dar un fascicul de energie prea mare va extrage agregate (particule de dimensiuni mari de ordinul micronilor). Aceste particule se depun pe substrat și astfel rugozitatea stratului depus crește semnificativ. Presiunea de oxigen și temperatura substratului pot influența la rândul lor structura cristalină a stratului depus. Distanța țintă substrat, la fel ca și energia laserului, influențează rata de depunere și calitatea stratului.

Laseri

Pentru a obține un efect de ablație semnificativ este necesar ca materialul țintei să aibă un coeficient de absorbție ridicat pentru lungimea de undă folosită. Majoritatea oxizilor au coeficienți de absorbție ridicați în domeniul ultraviolet (200-400 nm), de aceea deseori sunt folosiți laseri pulsați care emit în această domeniul de lungimi de undă⁴. Când coeficienții de absorbție sunt mari, lungimea de pătrundere a radiației laser în material scade și astfel numai straturile de la suprafața materialului vor fi evaporate. O absorbție puternică determină scăderea pragului de ablație. Sunt utilizate două tipuri de laser: laserul cu corp solid și laserul cu excimeri. Mediul activ al laserului cu excimeri este un gaz conținând molecule “pompe” pe nivele superioare de energie printr-o descărcare electrică. Specii electronice și ionice sunt astfel produse și reacționează chimic între ele formând moleculele de excimer. Moleculele disociază rapid, emițând fotoni. Amestecurile de gaz folosite au la bază trei componente: un gaz rar (Xe, Kr), un halogen (HCl, F₂) și Ne cu rol de gaz tampon. Acest laser emite în UV, cu o frecvență de repetiție de la câțiva Hz la câteva sute de Hz și are o energie care variază în jurul valorii de 500 mJ per puls. Lungimea de undă a radiației emise depinde de natura gazului folosit ca mediu activ și variază între 157nm pentru F₂ la 351 nm pentru XeF.

Laserul cu corp solid cel mai des utilizat este Nd³⁺:YAG. Ionii de neodim formează mediul activ și sunt prezenți ca și impurități în cristalul de YAG (yttrium aluminum garnet). Ionii de Nd³⁺ sunt pompați optic într-o stare excitată și amplificarea semnalului emis se face cu ajutorul a două rețele de YAG într-o configurație de oscilator/amplificator. Radiația emisă are lungimea de undă 1064nm și impulsurile sunt de 6ns. Cu ajutorul unui sistem optic neliniar frecvența semnalului poate fi dublată și lungimea de undă devine 532nm. Randamentul de conversie este de 50%. Prin aceeași metodă se pot obține armonicele 3 și 4 (355 nm și 266 nm), cu randamentele de 20% și 15% respectiv.

La intrarea în incintă fasciculul laser trece printr-o lentilă convergentă care permite reglarea dimensiunii spotului laser pe țintă și deci a fluenței acestuia (definită ca energia pe unitatea de suprafață). La fiecare impuls al laserului din țintă este extras material și acest fapt

conduce la apariția unor mici “cratere”. Pentru a proteja ținta este necesară deplasarea locului unde are loc impactul dintre fasciculul laser și suprafața țintei. Aceasta se face fie cu ajutorul unui scanner ce deplasează direcția fasciculului laser pe toată suprafața țintei, fie schimbând poziția țintei în raport cu fasciculul laser. Ambele metode permit obținerea unei depuneri omogene pe toată suprafața substratului. Interacțiunea radiației cu ținta induce progresiv schimbări morfologice și chimice la suprafața țintei. Segregarea componentelor pe suprafață, formarea structurilor periodice (ripples) sau a structurilor conice sunt adesea observate pe țintă după un anumit timp de iradiere⁴. Aceste modificări ale suprafeței țintei pot provoca modificări în compoziția straturilor depuse, descreșterea vitezei de depunere, mărirea densității de particule mari din plasmă, sau modificarea direcției și a distribuției acesteia. Lustruirea periodică, mecanică sau chimică, a țintei este recomandată pentru a evita inducerea unor defecte de structură și neuniformități ale stratului depus.

Deplasarea țintei se poate face cu ajutorul unui scanner care cuprinde două oglinzi independente ce se pot roti pentru a putea modifica cu ușurință unghiul de incidență a fasciculului laser. Poziția țintei poate fi modificată atât în plan orizontal cât și în plan vertical și astfel se poate schimba regiunea de impact a laserului cu suprafața. În alte geometrii fasciculul laser este menținut fix iar ținta efectuează o mișcare compusă: rotație și mișcare pe verticală. Mișcarea țintei se face mecanic cu ajutorul unui motor electric.

Energia fasciculului laser este măsurată în cele mai multe cazuri cu ajutorul unui bolometru plasat la ieșirea laserului. Bolometru este un dispozitiv care transformă energia radiației electromagnetice absorbite în căldură. Variația temperaturii măsurate este proporțională cu puterea radiației laser absorbite. În timpul procesului de depunere a straturilor subțiri numai o mică fracțiune din fascicul este direcționată și captată de bolometru.

Fluența laserului, definită ca energia pe unitatea de suprafață, este o mărime mult mai semnificativă decât energia. Fluența se măsoară determinând aria spotului la nivelul țintei. Pentru a determina această arie se poate folosi o hârtie fotosensibilă (termosensibilă) așezată pe suprafața țintei pe care fasciculul laser este lăsat să cadă în diferite locuri. În

instalațiile echipate cu scanere, unghiul de incidență a fascicului laser pe țintă este modificat, deci și aria spotului se modifică. În instalațiile în care fasciculul laser rămâne fix, această arie este constantă.

Urma lăsată de laser pe hârtia termosensibilă în cazul unei bune focalizării poate fi de 0.9 mm^2 . Fluentele maxime obținute pentru un laser cu corp solid au fost de 16 J/cm^2 și 2 J/cm^2 pentru a treia, respectiv a patra armonică a laserului.

IV.1.2. Probleme care apar în depunerea de straturi subțiri prin ablație laser.

Încălzirea substratului

De obicei, sistemul de încălzire al substratului este alcătuit dintr-o rezistență electrică ce poate menține temperatura substratului la o temperatură aproximativ constantă (în unele cazuri 1000°C). Un studiu de laborator a pus în evidență neuniformitățile care apar în încălzirea substratului. Pentru o temperatură fixată de 500°C a rezistenței, se constată o diferență de temperatură de până la 50°C între acesta și diferite puncte de pe suprafața substratului. Această diferență de temperatură este datorată geometriei sistemului de încălzire cu ajutorul unei rezistenței electrice spirale care nu acoperă în întregime suprafața substratului.

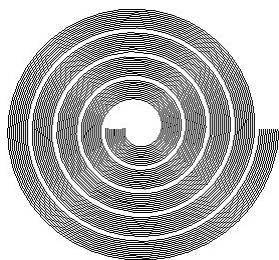


Fig. IV.2. Schema elementului de încălzire

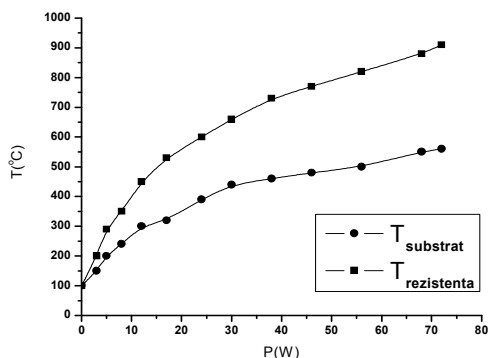


Fig. IV.3. Dependența temperaturii măsurate pe elementul rezistiv și a temperaturii măsurate pe substrat, funcție de puterea aplicată pe rezistor

Pentru a rezolva această problemă, se poate introduce un strat de platină între elementul rezistiv și substrat. Folia de platină favorizează o încălzire uniformă și, în plus, protejează fața din spate a substratului de eventualele depuneri accidentale de material evaporat din elementul rezistiv. Temperatura reală a substratului este diminuată în raport cu cea măsurată direct pe rezistența electrică, dar o etalonare poate fi făcută, utilizând un al doilea termocuplu fixat direct pe substrat. Fig. IV. 3 prezintă variațiile, în funcție de puterea electrică a rezistenței, a temperaturii măsurate de termocuplul fixat pe elementul rezistiv și a temperaturii măsurate de termocuplul situat pe fața interioară a substratului. Diferențe foarte importante între temperaturile indicate de cele două termocuple pot fi observate la temperaturi ce depășesc 500 °C (între 200 și 300 °C).

Rugozitatea straturilor depuse

O mare problemă a straturilor depuse prin PLD este calitatea suprafeței. Fasciculul laser poate extrage agregate mari din țintă ce se pot depune pe substrat, astfel crește rugozitatea stratului depus. Trei fenomene responsabile de apariția acestor particule mari au fost identificate.⁵

- „Fierberea suprafeței” - apare când timpul necesar pentru transformarea energiei fasciculului laser în căldură și transferul acesteia în material este mai scurt decât cel de evaporare la suprafață.
- „Expulzarea de recul”.
- „Exfolierea” sau „ejecția particulelor” – apare când suprafața țintei este rugoasă, mai ales după mai multe cicluri de fierbere/răcire determinate de trecerea fasciculului laser.

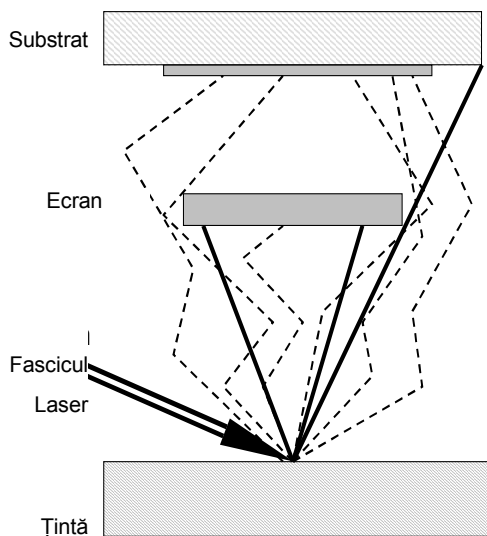


Fig.IV.4. Mișcarea particulelor ce formează plasma între țintă și substrat în prezența unui ecran. Cu linii punctate sunt reprezentate traiectoriile particulelor mici, iar cu linii groase, cele ale agregatelor cu dimensiuni mari de particulă.

Primele două mecanisme sunt independente de morfologia materialului țintei și pot fi reduse sau chiar anulate prin diminuarea fluenței fascicului laser. O scădere a fluenței prin mărirea suprafeței de impact a fascicului laser cu ținta este preferabilă soluției de a diminua energia radiației. Pentru a diminua efectul de exfoliere, suprafața trebuie șlefuită după mai multe utilizări. Pentru a împiedica aglomeratele să ajungă pe substrat se practică uneori soluția introducerii unui ecran (mască) între țintă și substrat⁶. În acest caz scade mult rata de depunere, dar se îmbunătățește considerabil rugozitatea stratului. Traiectoriile particulelor prezente în plasma descărcării PLD sunt prezentate schematic în Fig. 4. După ciocniri elastice repetate direcția de deplasare a particulelor de talie mică (electroni, ioni, molecule etc.) este modificată astfel încât ele pot pătrunde în spatele ecranului și se depun pe substrat. Masele mari ale aglomeratelor fac ca traiectoriile acestora să nu se modifice considerabil imediat după ciocnirile elastice cu alte particule cu

masă mică din plasmă, astfel încât ele vor ajunge pe ecran și nu pe substrat.

Viteza de depunere obținută în prezența ecranului este mai mică de 2 sau de 3 ori în raport cu cea obținută în cazul depunerilor fără ecran, dar rugozitatea eșantioanelor este puternic redusă. Dimensiunea ecranului, la fel ca și poziția acestuia influențează viteza de depunere.

Diferența dintre suprafețele eșantioanelor depuse în prezența ecranului și fără acesta pot fi observate în imaginile de microscopie de forță atomică (AFM) prezentate în Fig. IV. 5. Pentru aceste depuneri a fost folosit un ecran de 5 mm diametru (pentru un diametru al substratului de 10 mm). Ecranul a fost poziționat mai aproape de țintă, la o distanță de $1/3$ din distanța țintă-substrat.

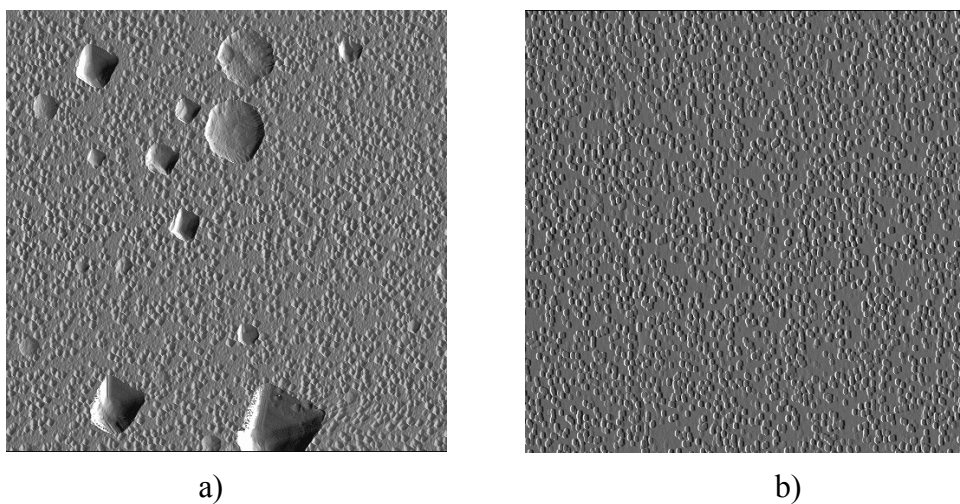


Fig. IV.5. a) Eșantionul depus fără ecran; b) Eșantionul depus cu ecran

Particulele mari care sunt încă vizibile pe suprafața eșantionului scanată la $10 \times 10 \mu\text{m}$ în absența ecranului dispar în cazul în care este introdus un ecran între țintă și substrat.

Neomogenitatea în grosime

Neomogenitatea în grosime a stratului depus prin PLD este o problemă indusă de unidirecționalitatea descărcării. Teoretic, particulele sunt scoase perpendicular pe țintă, indiferent de unghiul de incidență a

fascicului laser. În realitate, de multe ori se observă o înclinare a panașului față de fasciculul laser care face un unghi de incidență nenul față de normala la suprafața țintei⁷. Această deviație este atribuită neomogenității țintei având în vedere că structuri conice sau cratere se formează imediat după impactul fascicului laser cu ținta. Cum poziția substratului este, în general, simetrică cu cea a țintei, această înclinare a direcției plasmelor formate determină apariția unei variații în grosime a stratului depus. De cele mai multe ori se preferă un unghi de incidență pe țintă al fascicului laser de 45° . Pentru a putea observa distribuția spațială a grosimii stratului depus este indicată realizarea unei depuneri pe un substrat de dimensiuni mai mari. Analiza grosimii straturilor indică faptul că plasma este înclinată în raport cu direcția fascicului laser. O regiune de depunere uniformă de numai 1 cm diametru a fost observată pentru o distanță țintă-substrat de 4 cm.

Se consideră că o cauză ce poate genera această înclinare a plasmelor o constituie modificarea suprafeței spotului laser ce cade pe suprafața țintei în locuri diferite. În cazurile în care fasciculul laser este cel care baleiază suprafața țintei schimbarea formei și a dimensiunii spotului este determinată de modificarea unghiului de incidență a fascicului pe țintă. În instalațiile în care poziția țintei este modificată și fasciculul laser este menținut fix, o mică dezaliniere a axei de rotație determină o înclinare diferită a țintei în diferite locuri în care fasciculul laser cade pe ea. În cazul în care fasciculul laser cade pe țintă sub un unghi de incidență mic, urma lăsată de fasciculul laser este mai îngustă și mai profundă comparativ cu urma lăsată la unghiuri mai mari dintre fascicul și normala la suprafața substratului. Această eroziune inegală la suprafață amplifică fenomenul de înclinare a direcției panașului de plasmă. Pentru a diminua influența acestei surse de neomogenitate, suprafața țintei trebuie șlefuită mecanic, în mod regulat, cu ajutorul unei foi de șmirghel.

Introducerea unui ecran între țintă și substrat modifică sensibil direcționalitatea panașului de plasmă. Poziționarea centrată a ecranului în raport cu sistemul țintă-substrat este esențială pentru uniformitatea în grosime a stratului depus. Această poziționare este foarte dificil de realizat într-o geometrie descentrată. Se poate ignora înclinarea panașului datorată erorilor mecanice de rotație a țintei și se poate lucra cu un al

doilea substrat centrat. Ecranul poate fi așezat pe acest substrat după cum se vede în Fig.IV.6 de mai jos. În cazul straturilor depuse cu acest sistem, s-a observat o variație a grosimii între marginile eșantionului și centru de 10% ... 15%.

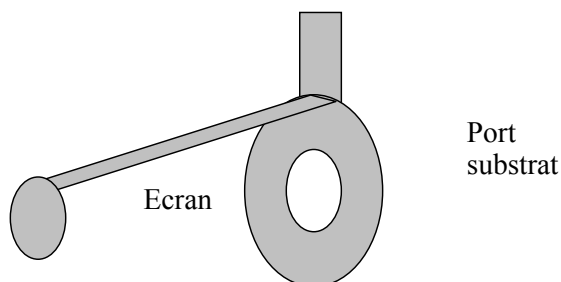


Fig.IV.6. Geometria ecran - substrat

Măsurarea grosimii straturilor subțiri

Măsurarea *in situ* a grosimii straturilor depuse prin PLD este dificil de realizat cu o “balanță” cu cristal de cuarț, dispozitiv folosit în general în instalațiile de depunere. Funcționarea acestui dispozitiv se bazează pe schimbarea frecvenței de rezonanță a unui rezonator cu cuarț când masa sa crește prin depunerea de material pe cristalul de cuarț. Panașul de plasmă fiind puternic direcțional, cristalul de cuarț trebuie situat în imediată apropiere de substrat. Temperatura ridicată a elementului rezistiv și a substratului poate afecta funcționarea dispozitivului, obținându-se astfel rezultate eronate. Dacă cristalul de cuarț este situat într-un loc îndepărtat de substrat, cantitatea de material depusă rezultă din extinderea spațială a panașului de plasmă care este puternic influențată de variațiile presiunii din incintă sau de schimbarea fluenței fasciculului laser. Este necesară o etalonare a dispozitivului de măsurare *in situ* a grosimii stratului după fiecare schimbare a condițiilor de depunere. Dacă într-o instalație de depunere este folosită o balanță cu cuarț, situată la o distanță de 6 cm de substrat, se poate observa o derivă termică a dispozitivului pentru temperaturi foarte ridicate. Pentru depunerile realizate în prezența unui ecran, indicațiile date de balanță sunt afectate de erori importante introduse probabil de defectele de centrare a sistemului țință-ecran-

substrat. Pentru o serie de straturi depuse s-a observat o bună concordanță între grosimea indicată de balanța cu cristal de cuarț și grosimea determinată prin alte metode. Influența poziției ecranului asupra materialului depus pe cristalul de cuarț este evidentă. Cum geometria sistemului de fixare a celui de-al doilea substrat de elementul rezistiv permite mișcarea de translație și de rotație schimbările poziției ecranului pot determina nereproductibilității a indicațiilor balanței cu cristal de cuarț.

IV.2. Metode de analiză structurală și morfologică a straturilor subțiri

IV 2.1. Spectroscopia de emisie

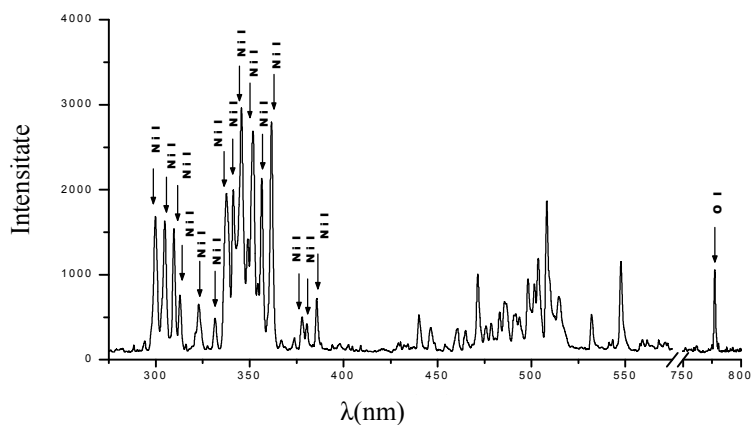
Proprietățile straturilor subțiri depuse prin PLD sunt determinate de natura panașului de plasmă emis, puternic influențată de condițiile de depunere. O primă informație asupra calității straturilor subțiri poate fi obținută prin analizarea panașului. Spectroscopia optică de emisie este una din metodele de analiză a plamei.

Spectrele de emisie pot fi înregistrate cu un spectrometru în gama 200-800 nm. Imaginea plamei este focalizată cu ajutorul a trei oglinzi concave pe o fibră optică cu diametrul de 50 μm . Dispozitivul utilizat a fost un spectrometru S2000 Ocean Optics cu rețea de difracție fixă de 600 linii/mm. Detectorul este o rețea liniară de 2048 diode CCD care dau la ieșire o diferență de potențial proporțională cu intensitatea radiației receptate. Rezoluția optică a sistemului este definită ca lărgimea ultimului pic (la jumătatea intensității) încă detectabil. Valoarea sa este determinată de caracteristicile sistemului de achiziție a spectrelor (rețeaua de difracție, dimensiunea fibrei optice de achiziție etc.)

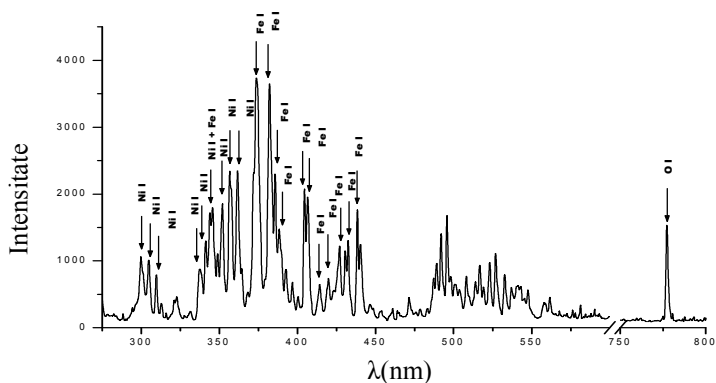
Analiza compoziției spectrale

Fig. IV.7 prezintă două spectre înregistrate în timpul unei depuneri cu o țintă de NiO și o țintă de NiFe_2O_4 , în atmosferă de oxigen. Picurile atomice specifice pt Ni, Fe și O au fost identificate folosind o bază de date ce poate fi găsită pe Internet. Identificarea anumitor picuri atomice a fost evidentă, pe când pentru o parte din picurile din spectrul NiFe_2O_4 trebuie considerată contribuția dublă a atomilor de Ni și Fe. Spectrul

neidentificat din regiunea 450 nm și 550 nm pentru cele două materiale este probabil dat de emisia moleculară.



a)



b)

Fig. IV.7. a) Spectrul de emisie obținut în timpul unei depuneri cu țintă de NiO în prezență de oxigen; b) Spectrul de emisie obținut în timpul unei depuneri cu țintă de NiFe_2O_4 în prezență de oxigen.

Primele spectre moleculare pentru NiO au fost obținute în 1945 de Rosen care a utilizat tehnica firului expus.⁸ Benzile observate în domeniu vizibil și UV au fost clasificate în șase sisteme electronice. Energiile

diferitelor stări ale moleculei de NiO au fost calculate de Walch și Goddard în 1978. Mai multe tranziții au fost obținute în domeniul 400-1000 nm, dar nu a fost făcută nici o comparație cu datele experimentale ale lui Rosen.

O analiză rotațională și vibrațională pentru NiO a fost făcută în regiunea 500 și 560 nm de către Srdanov et Harris en 1988⁹. În acest experiment, atomii de Ni obținuți prin pulverizare interacționează cu un amestec gazos format din O₂ și O₃, producând o formă luminescentă de benzi moleculare în regiunea verde și galbenă a spectrului vizibil. Datele astfel obținute sunt în concordanță cu cele ale lui Rosen. Luminescența observată este interpretată ca fiind emisia unui șir de reacții chimice din sistem.

Controlul parametrilor de depunere

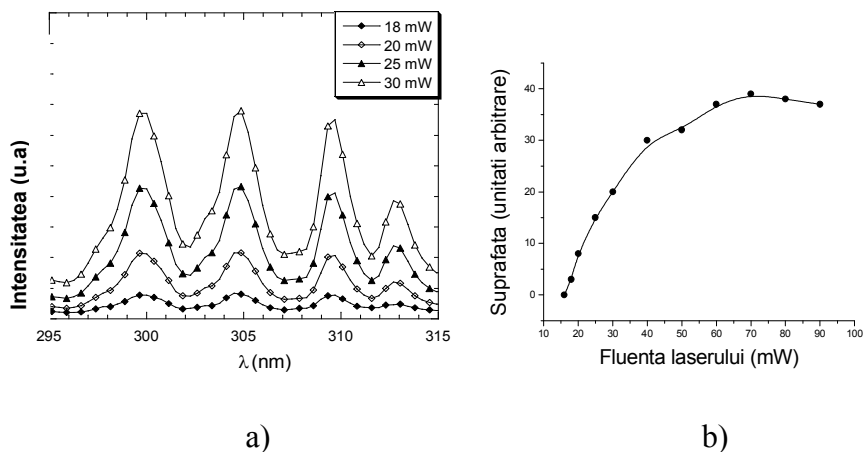


Fig. IV 8. a) comparație între spectrele observate pentru diferite valori ale fluenței laserului; b) variația ariei fasciculului funcție de fluența laserului.

Cum intensitatea liniilor spectrale depinde de natura materialului țintei vizualizarea spectrelor de emisie permite verificarea parametrilor de depunere. Prin scăderea fluenței laserului putem determina pragul de ablație al materialului utilizat. În cazul țintelor de NiO și de NiFe₂O₄, pentru o fluență mai mică de 1.2 J/cm² (ce corespunde unei puteri de 18 mW măsurate de bolometru) nu se mai văd linii în spectrele înregistrate. Creșterea fluenței laserului mărește cantitatea de materie din panașul de plasmă, la fel ca și intensitatea liniilor, după cum se observă în Fig. IV 8.a). Sunt prezentate patru picuri specifice emisiei Ni la 300 nm, 305 nm,

310 nm și 313 nm. Aria de sub picuri este o măsură a cantității de material ejectate de țintă. Variația acestei arii în funcție de fluența radiației laser este prezentată în Fig.IV 8 b). Putem observa că, o dată cu creșterea energiei laserului, pragul de ablație este depășit, iar cantitatea de Ni crește rapid cu creșterea fluenței laserului până când este atinsă o saturație.

IV.2.2. Difracția de raze X

Difracția de radiații X este o metode de analiză a structurii cristaline a unui material. Conform legii lui Bragg, intensitatea razei difractate depinde de unghiul făcut de raza incidentă cu planurile reticulare ale eșantionului. Pentru un plan $\{hkl\}$, legea lui Bragg este:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = \lambda$$

unde d_{hkl} este distanța interplanară, θ este unghiul de incidență și λ este lungimea de undă a radiației. Radiația utilizată în mod obișnuit este dată de o sursă de radiații X cu catod de Cu, cu lungimea de undă de

$$\lambda = 0.1542 \text{ nm} .$$

În practică se lucrează cu o geometrie de tipul $\theta \rightarrow 2\theta$: raza incidentă este trimisă sub un unghi θ față de suprafața eșantionului, iar raza reflectată este măsurată la un unghi 2θ . În domeniul $1^\circ < 2\theta < 10^\circ$ spectrul redă informații legate de grosimea eșantionului și de rugozitate. Pentru domeniul $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$ spectrul indică distanțele interplanare, permițând și analiza structurii și a tensiunilor din sistemul studiat.

Când un sistem policristalin este studiat, picurile de difracție sunt obținute prin juxtaponerea radiațiilor reflectate de fiecare cristal în parte. Cum tensiunile nu sunt repartizate uniform în sistem, picul global este lărgit, datorită deformațiilor locale a cristalului.

IV.2.3. Profilometrie

Metoda clasică de măsură a grosimii straturilor subțiri (cu ajutorul balanței cu cuarț) nu este indicată pentru depunerile prin PLD. Sunt necesare măsurători ex-situ a grosimii straturilor subțiri, cum ar fi profilometrie sau elipsometria spectroscopică. Elipsometria spectroscopică este o tehnică ce funcționează și in-situ.

În tehnica de profilometrie, un vârf se deplasează pe suprafața eșantionului, trasând profilul corespunzător. Pentru a rămâne în contact cu suprafața, vârful este apăsat cu o forță de intensitate reglabilă. Deplasarea orizontală se face cu o viteză aleasă fixată, iar deplasarea verticală este înregistrată printr-o metodă optică sau electronică.

Vârful are o formă conică, cu o rază de curbură de $0.7\text{--}1.3\mu\text{m}$. Pentru raze de curbură de acest ordin de mărime nu se pot face măsurări precise a unor straturi foarte subțiri ($t < 30\text{ nm}$) sau prea rugoase.

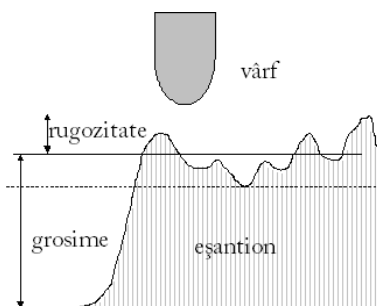


Fig.IV.9. Schema principală a măsurărilor de profilometrie

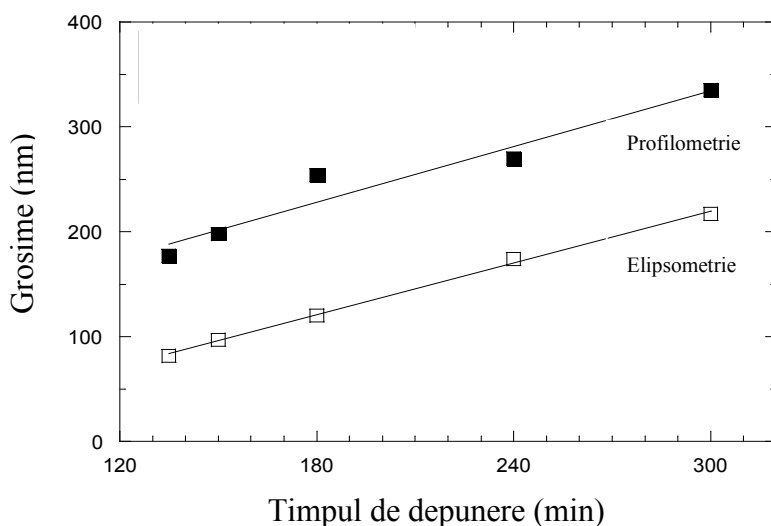


Fig.IV.10. Grosimea obținută cu ajutorul unor metode de profilometrie și elipsometrie spectroscopică pentru o serie de straturi duble de NiFe_2O_4

Cum pe suprafața straturilor depuse prin PLD fără ecran, se pot observa aglomerări de câțiva μm , rezultatele măsurărilor profilometrice indică grosimi mai mari ca în realitate. Grosimile obținute prin intermediul măsurătorilor de profilometrie sunt comparate în Fig.IV.10, cu cele obținute prin tehnici de elipsometrie, pentru o serie de straturi duble de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ cu grosimea stratului de NiFe_2O_4 variabilă și cea a stratului de NiO constantă. Diferențele între cele două tipuri de măsurători sunt de ordinul 100 nm, astfel se preferă folosirea unei a treia metode de determinare a grosimii straturilor, cea a elipsometriei spectroscopice.

IV.2.4. Elipsometria

Elipsometria de reflexie este o metodă de caracterizare a straturilor subțiri, bazată pe măsurarea schimbării stării de polarizare a unei radiații monocromatice reflectate pe un mediu oarecare.

O radiație electromagnetică este reflectată la interfața a două medii oarecare notate 1, 2 și câmpul electric al radiației poate fi descompus pe două direcții: una paralelă cu planul incident, E_p , și cealaltă perpendiculară pe plan, E_s . Analiza stării de polarizare a razei reflectate, în raport cu cea a razei incidente, se exprimă cu ajutorul raportului:

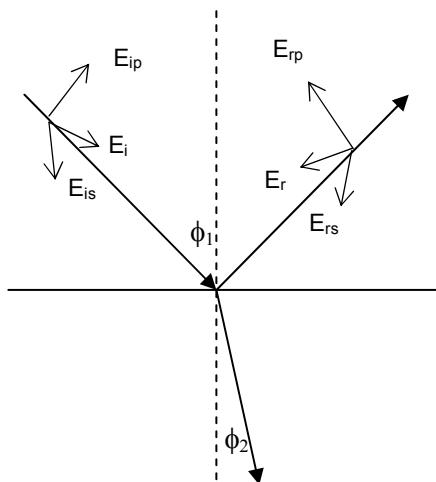


Fig.IV.11. Principiul elipsometriei

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \cdot \frac{E_{is}}{E_{rs}} \quad (\text{IV.1})$$

Unde coeficienții de reflexie paralel și perpendicular, r_p și r_s sunt determinați cu ajutorul formulelor Fresnel:

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{n_2 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_2}{n_2 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2} \\ r_s &= \frac{n_2 \cos \phi_2 - n_1 \cos \phi_1}{n_2 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2} \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

Mediul reflectant este caracterizat printr-un indice de reflexie complex:

$$\tilde{n}_2 = n_2 - jk_2 \quad (\text{IV.3})$$

Unde k este legat de coeficientul de absorbție α prin relația:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda_0} \quad (\text{IV.4})$$

Coeficienții r_p , r_s și ρ sunt mărimi complexe ce se pot scrie prin relațiile :

$$\begin{aligned} \tilde{r}_p &= r_p \exp(j\delta_{rp}) \\ \tilde{r}_s &= r_s \exp(j\delta_{rs}) \\ \tilde{\rho} &= \tan(\psi) \exp(j\Delta) \end{aligned} \quad (\text{IV.5})$$

$$\text{sau } \tan(\psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|} = \frac{|r_p \exp(j\delta_{rp})|}{|r_s \exp(j\delta_{rs})|} \text{ și } \Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (\text{IV.6})$$

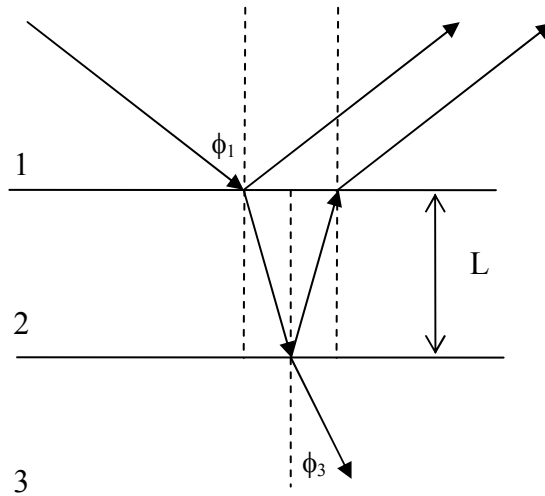


Fig. IV.11. Dubla reflexie a unei raze pe cele două fețe ale unui strat

Când raza polarizată este trimisă pe un strat subțire, două reflexii trebuie luate în calcul (vezi Fig.IV.11). ρ se calculează folosind relația (IV.1) și cu ajutorul următoarelor ecuații pentru coeficienții r_p și r_s :

$$r_p = \frac{r_{12p} + r_{23p} \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12p} r_{23p} \exp(-j2\beta)} \quad (IV.7)$$

$$r_s = \frac{r_{12s} + r_{23s} \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12s} r_{23s} \exp(-j2\beta)}$$

$$\text{unde } \beta = \frac{2\pi \tilde{n}_2 L \cos \tilde{\varphi}_2}{\lambda} \quad (IV.8)$$

Se observă că ρ este o mărime ce depinde de parametrii sistemului studiat (implicit de grosime) și de radiația utilizată.

$$\rho = \tan(\psi) \exp(j\Delta) = f(n_1, n_2, n_3, \varphi_1, \lambda, L) \quad (IV.9)$$

Pentru un elipsometru ce lucrează cu o radiație monocromatică, o singură măsurătoare determină o pereche de valori (Ψ, Δ) . Cum adesea

numărul necunoscutelor este mai mare decât 2, este necesară efectuarea mai multor măsurători, în condiții diferite (spre exemplu la diferite unghiuri de incidență), cu scopul de a putea găsi parametrii sistemului¹⁰.

Elipsometria spectroscopică utilizează, cel mai adesea, lumina unei lămpi de Xe cu lungime de undă variind între 276 nm și 827 nm. În acest caz, numărul de ecuații obținute depășește numărul necunoscutelor și problema este găsirea unui ansamblu unic de soluții. Metoda generală utilizată este de a pleca de la un sistem optic al sistemului studiat și, cu ajutorul formulelor Fresnel, de a calcula Ψ și Δ . Valorile astfel calculate sunt comparate cu cele experimentale. Parametrii modelului sunt apoi modificați, și algoritmul este reluat până în momentul în care ajustarea obținută este considerată suficient de bună. Rezultatele aplicării acestui model sunt condiționate de buna alegere a parametrilor inițiali.

Modelul folosit, în general, pentru straturile de oxid este cel al lui Cauchy, valabil în cazul filmelor transparente. În acest model, indicii optici depind de frecvență printr-o relație de tipul:

$$\begin{aligned} n(\lambda) &= A_0 + A_1 \frac{1}{\lambda^2} + A_2 \frac{1}{\lambda^4} \\ k(\lambda) &= B_0 + B_1 \frac{1}{\lambda^2} + B_2 \frac{1}{\lambda^4} \end{aligned} \quad (\text{IV.10})$$

în care A_1 și B_1 sunt coeficienți. Substratul folosit pentru prepararea eșantioanelor este din cuarț, cu indicii optici $n=1.5$ și $k=0$. Cum grosimea substratului (0,5mm) este mai mare decât cea a stratului depus, putem neglija reflexia luminii pe fața sa interioară. La suprafața eșantionului există un strat de rugozități, ce apare ca un mediu efectiv format din material al stratului și incluziuni de aer, în proporții variabile. Grosimea stratului rugos și procentajul incluziunii sunt parametri ajustabili în acest model considerat. Valoarea totală a grosimii stratului depus este calculată cu ajutorul grosimii stratului fara incluziuni de aer, t_{strat} , a grosimii stratului rugos, $t_{\text{rugozitate}}$, și a procentajului de incluziune p , după formula:

$$t_{\text{totala}} = t_{\text{strat}} + t_{\text{rugozitate}} (1 - p) \quad (\text{IV.11})$$

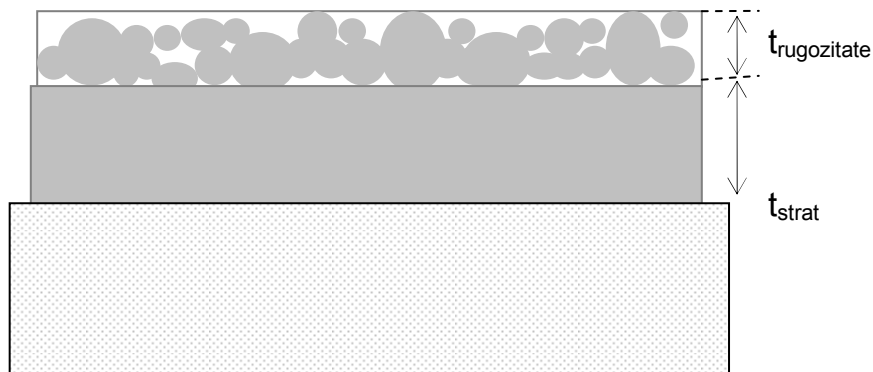


Fig. IV.12. Modelul stratului rugos.

Cum grosimea straturilor depuse prin PLD nu este uniformă pe toată suprafața, este necesară efectuarea mai multor măsurători în locuri diferite ale stratului (la mijloc și la margini).

IV.2.5. Microscopia de forță atomică (AFM)

Microscopul de forță atomică este un instrument ce poate descrie topografia suprafeței, utilizând interacțiunea unui vârf cu suprafața de analizat. Vârful este fixat pe o lamelă elastică și mișcarea sa este înregistrată cu ajutorul unui dispozitiv optic. Când vârful se află în apropierea suprafeței, acesta este supus acțiunii a două forțe opuse. O forță de atracție Van der Waals și o forță repulsivă de natură electrică. Eșantionul este plasat pe suprafața unui “motor piezoelectric” ce are libertate de mișcare în toate direcțiile. La deplasarea orizontală a motorului, vârful își găsește echilibru la aceeași distanță de suprafață, descriind astfel topografia eșantionului.

Vârfurile sunt în mod general fabricate din diamant, tungsten și SiO_2 și au o rază de curbură de 100-150 nm, și permit o rezoluție a măsurătorii mult mai mare decât cea care se obține cu tehnica profilometrică. Cum dependența de distanța a forțelor Van der Waals este de tipul $1/d^2$, pentru o geometrie ce presupune un vârf sferic și o suprafață plată, poate fi obținută o rezoluție laterală ce variază în jur de 1nm^{11} .

Pentru a crește rezoluția aparatului, trebuie lucrat la o distanță foarte mică între vârf și suprafață (~ 0.3 nm) în regiunea în care forțele de respingere sunt dominante.

Schema unui astfel de aparat e prezentată în Fig. IV 13. Eșantionul este fixat pe un motor piezoelectric, iar deplasarea vârfului este detectată cu un sistem de două diode D_1 și D_2 . Diferența dintre curenții fotodiodelor este o măsură foarte sensibilă de schimbarea a poziției vârfului. Sistemul lucrează în metoda zero, metodă ce crește sensibilitatea de măsurare. Semnalul fotodiodelor este amplificat și aplicat în reacție negativă pe motorul piezoelectric pentru a corecta poziția eșantionului în raport cu vârful. Apropierea dintre vârf și suprafață se face cu ajutorul unui sistem microscopic. Datorită baleajului pe suprafața eșantionului, două tipuri de imagini sunt obținute, o imagine în înălțime, dată de mișcarea pe verticală a materialului piezoelectric, și o imagine de deflexie, înregistrată ca diferența de potențial furnizate de cele două fotodiodi de detecție.

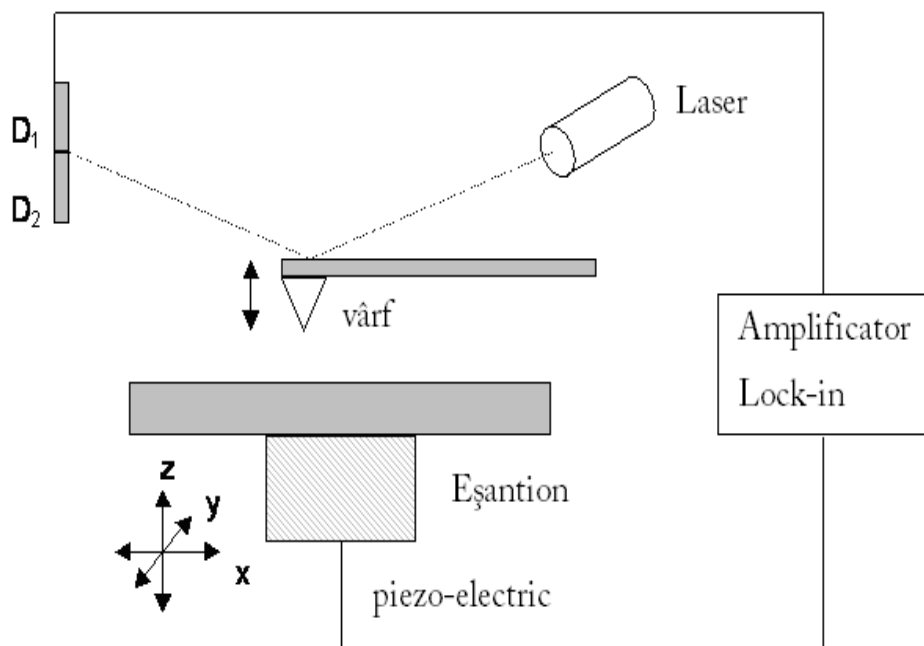


Fig. IV.13. Schema de principiu a unui AFM

Cum un AFM, precum cel descris anterior, lucrează în modul contact, vârful se strică destul de ușor. Când raza de curbură a vârfului crește, imaginea obținută cu acest aparat arată grăunți mult mai mari decât în realitate și cu o geometrie adesea rectangulară. Masurătorile de rugozitate a suprafeței pot fi afectate de uzura vârfului. Inerția reacției negative a motorului piezo-electric poate provoca și ea erori de măsurare. Una dintre aceste erori este cunoscută sub numele de efectul de umbră și apare după trecerea vârfului peste particule de dimensiuni mai mari.

IV.3. Caracterizarea magnetică a eșantionelor

IV.3.1. Magnetometru cu gradient de forță alternativ (AGFM)

Funcționarea unui AGFM se bazează pe măsurarea forței exercitate asupra unei sonde magnetizate, plasate într-un câmp magnetic variabil. Dacă direcția de variație a câmpului este Oz, un eșantion de volum V și magnetizare M, ce se află în câmp, este supus unei forțe exprimate prin relația:

$$F_z = \mu_0 m \frac{dH_z}{dz} = \mu_0 VM \frac{dH_z}{dz} \quad (\text{IV.12})$$

Se observă că forța depinde de magnetizația eșantionului.

În primul magnetometru AGFM construit în 1970 de către Zijlstra¹², direcția de vibrație a eșantionului a fost stabilită cu un microscop optic. În magnetometrele moderne, eșantionul este fixat rigid pe o bară piezoelectrică. Când sistemul este excitat de un câmp alternativ, vibrațiile eșantionului magnetizat provoacă apariția unei diferențe de potențial electric între cele două capete ale barei, proporțională cu magnetizarea eșantionului.

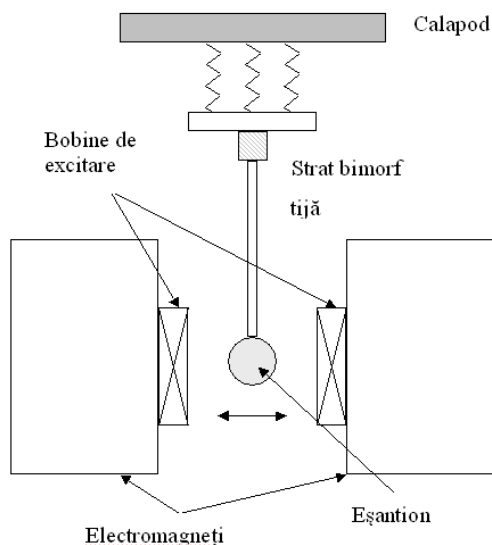


Fig. IV.14. Schema unui AGFM

Schema unui AGFM este prezentată în Fig.IV.14. Eșantionul și stratul bimorf sunt fixate pe un calapod plat turnat. Geometria verticală este preferată datorită faptului că asigură excitarea acestuia pe vibrații orizontale. Izolarea mecanică a fost făcută prin fixarea sistemului mobil de un bloc de masă mare, legat de calapodul plan prin trei resorturi. Un sistem de translație pe cele trei direcții ale suportului plat permite schimbarea eșantionului.

Eșantionul este introdus între polii unui electromagnet ce produce un câmp static. Valoarea câmpului aplicat este măsurată cu ajutorul unei sonde Hall, poziționată în întrefierul electromagnetului. Câmpul alternativ aplicat paralel cu direcția câmpului static, este obținut cu ajutorul a două bobine montate serie-paralel. Semnalul electric furnizat de materialul bimorf este detectat sincron cu un amplificator lock-in. Bobinele de excitare sunt alimentate de oscilatorul detecției sincrone, după amplificare¹³. Dacă se lucrează la frecvența de rezonanță a sistemului mobil, semnalul de ieșire este puternic amplificat.

Lungimea, grosimea și densitatea cristalului bimorf sunt alese astfel încât încât frecvența de rezonanță a sistemului mobil să varieze între 100 și 1000 Hz. Pentru un sistem simplu, frecvența de rezonanță a sistemului este calculată cu formula:

$$v_0 = \frac{t}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \quad (\text{IV.13})$$

unde l și t sunt lungimea, respectiv grosimea tijei, Y este modulul lui Young și ρ este densitatea. Rezonanța este deci dependentă de proprietățile eșantionului, și trebuie găsită la începutul fiecărei măsurări.

Cum elementul piezoelectric nu este sensibil la variațiile câmpului magnetic static, sensibilitatea metodei este foarte mare (aproape de 1000 de ori mai mare ca cea a unui magnetometru cu probă vibrantă)¹⁴.

IV.3.2. Magnetometrul SQUID

Magnetometrul SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) este un instrument ce măsoară fluxul magnetic și funcționarea sa se bazează pe efectul Josephson. Prin efect tunel, un supracurent parcurge inelul. Când inelul este format din două joncțiuni, magnetometrul lucrează în curent continuu (DC) iar dacă are o singură joncțiune, acesta funcționează în regim de radiofrecvență (RF)¹⁵

Pentru a măsura magnetizația, eșantionul este deplasat între două bobine receptoare cuplate la inelul SQUID. Variația fluxului magnetic în bobină induce un supracurent care este măsurat în funcție de poziția eșantionului. Din acest răspuns putem deduce magnetizarea eșantionului. Eșantionul și bobinele cuplate se găsesc în interiorul unei bobine solenoid supraconductoare, ce produce câmp magnetic.

Măsurători ale magnetizației eșantioanelor preparate sunt realizate prin modul RSO (Reciprocating Sample Option). În această metodă eșantionul are o mișcare de oscilație (descrisă de o lege sinusoidală) cu o frecvență de câțiva Hz în interiorul bobinelor receptoare. Semnalul dat de eșantion este comparat cu un semnal etalon, teoretic, pe care un dipol punctiform ce efectuează aceeași mișcare l-ar produce.

IV.3.3. Corecția măsurărilor magnetice.

Substratul de cuarț sau siliciu utilizate pentru depunerea straturilor este diamagnetic. Măsurătorile magnetice efectuate în câmp trebuie să fie corectate, ținând cont de contribuția substratului. Eșantioanele sunt

cântărite și se consideră că masa eșantionului este în mare parte dată de masa substratului. Se pot face astfel corecții ale datelor experimentale.

Această aproximare nu afectează prea mult rezultatele, pentru că masa unui strat cu grosimea de 200 nm și suprafață 0.5 cm^2 , considerând că stratul are aceeași densitate ca materialul țintei (5.37 g/cm^3)¹⁷, este

$$m = V \cdot \rho = S \cdot t \cdot \rho = 0.5 \text{ cm}^2 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm} \cdot 5.37 \text{ g/cm}^3 = 0.0537 \text{ mg}$$

Această valoare este de 1000 de ori mai mică decât valoarea obținută pentru un substrat având aceeași suprafață ($\sim 55 \text{ mg}$).

În Fig. IV.15 sunt prezentate două cicluri de histerezis, unul brut și unul corectat, pentru un eșantion de NiFe_2O_4 .

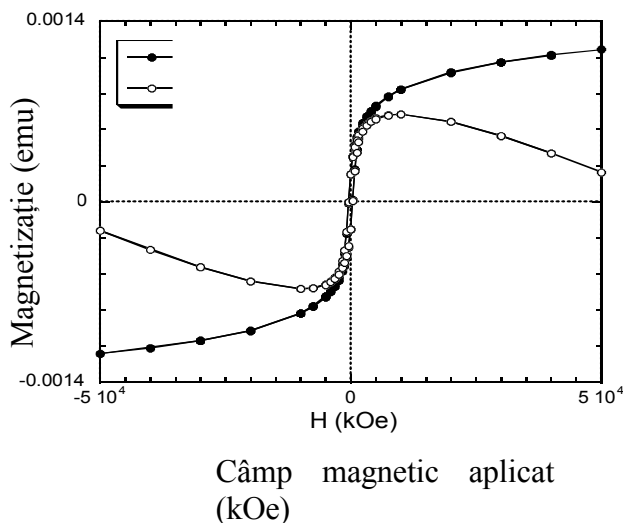


Fig. IV.15. Ciclul de histerezis NiFe_2O_4 , trasat cu (○) și fără (●) contribuția diamagnetică a substratului.

În cazul straturilor subțiri din materiale magnetice moi, magnetizația de saturație poate fi calculată utilizând un ciclu de histerezis trasat în cazul unui câmp magnetic perpendicular pe suprafața stratului. Energia anizotropiei de schimb este neglijabilă, iar inversarea magnetizației se face într-un mod reversibil, ca în schema din Fig. IV.16a. Câmpul de saturație este în acest caz determinat numai de valoarea câmpului demagnetizant, care în cazul unui strat subțire este de

$H_D = 4\pi M_S$. Aprecind din grafic câmpul de saturație în cazul unui ciclu trasat în câmp perpendicular, magnetizația de saturație a unui eșantion poate fi dedusă experimental. Pentru a determina câmpul de saturație, ciclul trebuie să fie corectat prin extragerea semnalului magnetic dat de substrat și trebuie să se țină cont de faptul că ciclurile au adesea un câmp coercitiv nenul. Când saturația nu este evidentă, poate fi făcută o ajustare a ciclului cu o funcție de tip Langevin.

$$M(H) = M_{\max} \left(\coth(H + H_C) - \frac{1}{H + H_C} \right) - \chi \cdot H \quad (\text{IV.14})$$

unde M_{\max} este magnetizarea corespunzătoare saturației, H_C este câmpul coercitiv și χ este susceptibilitatea stratului. Identificând parametrii M_{\max} , H_C și χ , poate fi făcută corecția ciclului, pentru a determina valoarea H_{sat} și a magnetizației de saturație. Un exemplu de ciclu de histererezis a unui strat de NiFe_2O_4 , trasat în câmp perpendicular înainte și după eliminarea semnalului dat de substrat este dat în Fig.IV 16 b. Liniile punctate arată metoda de calcul a câmpului de saturație, deci a magnetizației de saturație.

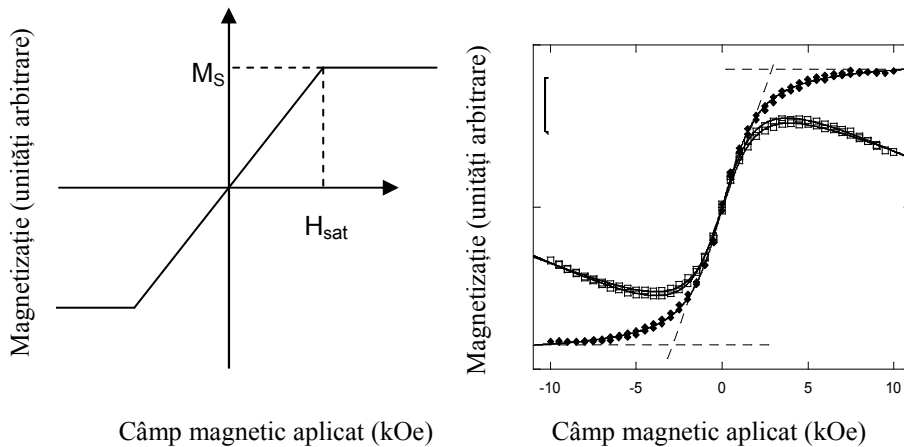


Fig.IV.16. a) ciclul teoretic al unui strat magnetic moale, trasat în câmp perpendicular; b) ciclul unui strat de NiFe_2O_4 în câmp perpendicular, înainte (□) și după (■) corectarea semnalului diamagnetic a substratului.

Instalația experimentală. În experimentul care a avut ca scop depunerea prin ablație laser a unor straturi subțiri de ferită de cobalt a fost utilizat un laser excimer XeCl, cu lungimea de undă de 308 nm (în domeniul UV). Energia laserului a fost de aproximativ 60 mJ pe impuls și frecvența pulsurilor a fost menținută la valoarea de 9 Hz. Fasciculul laser a fost focalizat cu ajutorul unei lentile convergente imaginea spotului pe țintă fiind un pătrat cu latura de 0.5 mm^2 . Un sistem de pompare alcătuit dintr-o pompă de vid preliminar și o pompă de vid înalt (turbomoleculară) asigură obținerea unui vid înalt ce asigură depoluarea incintei, a țintei și a substratului. Presiunea de lucru a fost controlată cu ajutorul unui robinet ac și a unui regulator de debit și măsurată cu o jojă cu catod rece. Încălzirea substratului s-a făcut cu un element rezistiv și temperatura substratului a fost măsurată cu ajutorul unui termocuplu în contact cu suportul substratului. Controlând curentul de încălzire această temperatură a fost menținută constantă la valoarea de 600°C .

Montajul experimental, laserul și incinta de lucru sunt reprezentate schematic în Fig. IV.17.

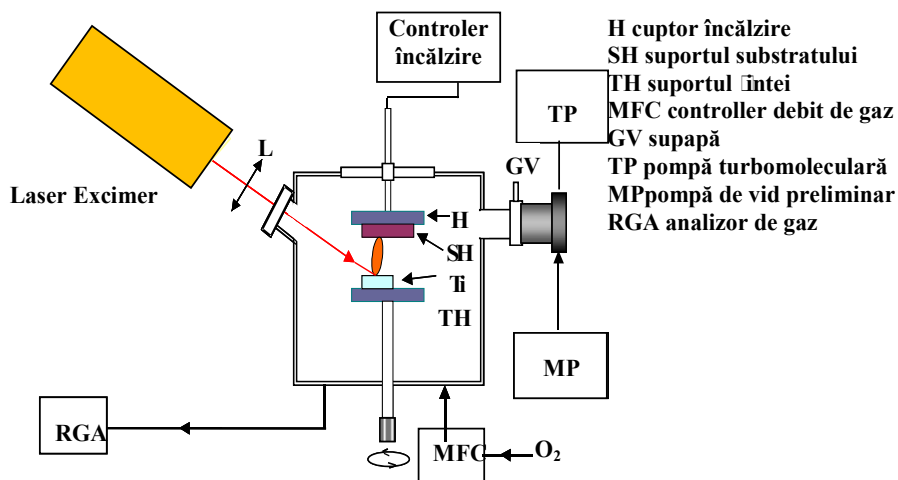


Fig. IV.17. Diagrama schematică a instalației.

Distanța țintă substrat a fost variată între 2 și 4 cm. Straturile subțiri au fost depuse pe substrat de Si. Temperatura substratului în toate experimentele a fost menținută constantă 600 °C presiunea fiind modificată între 10^{-5} și 10 torr. Drept gaz de lucru a fost folosit oxigenul cu scopul de a favoriza păstrarea stoichiometriei feritelor. Deoarece studiul difractogramelor de raze X au demonstrat că stratul nu este în întregime cristalin, ci un amestec de faze, eșantioanele au fost supuse ulterior unui tratament termic. Filmele au fost menținute în cuptor timp de două ore la presiune atmosferică la o temperatură de 900 °C.

Unul din parametrii ce influențează mult viteza de depunere este presiunea de lucru. În Fig. IV. 18 sunt prezentate imaginile AFM ale topografiei unor probe depuse la presiuni diferite. Prima probă a fost depusă la 10^{-5} torr în aer, iar următoarele două la presiuni de 3,5 și 7 torr, în prezență de oxigen. Temperatura substratului (600 °C), fluența (250 mJ/mm²), energia (60 mJ) și frecvența laserului (9 Hz) au fost menținute constante în cazul acestor trei probe. Valorile măsurate ale vitezelor de depunere pentru cele trei straturi au fost de 120 nm, 2 nm și respectiv 0,25 nm pe minut.

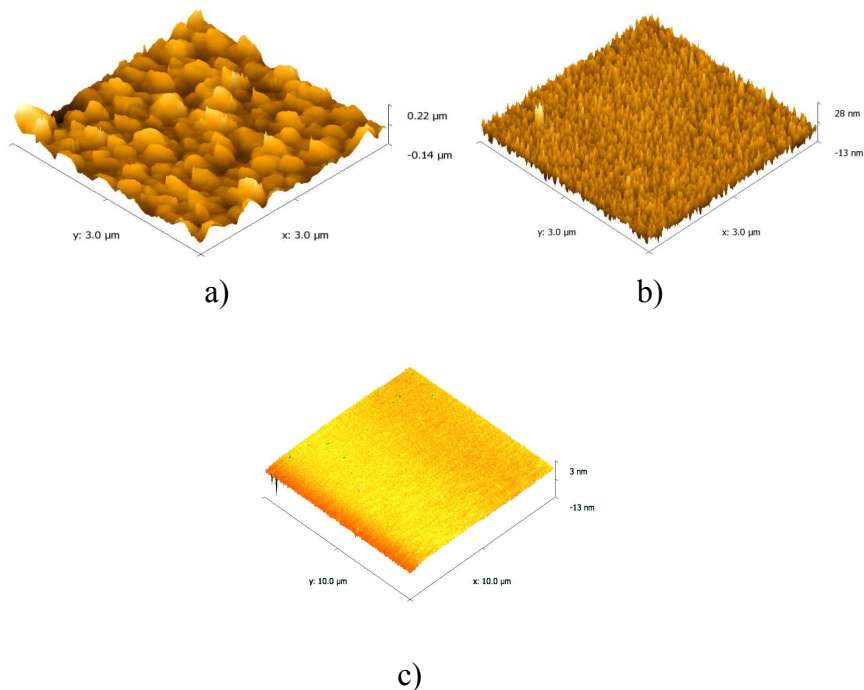


Fig.IV.18. Imagini AFM ale suprafețelor probelor depuse la presiuni diferite: a) 10^{-5} torr; b) 3.5 torr; c) 7 torr;

Dimensiunea medie a particulelor și rugozitatea filmelor au fost influențate și de distanța țintă-substrat. În Fig. IV. 19 sunt prezentate microstructurile a două straturi depuse la distanțe diferite țintă-substrat. Și în acest caz temperatura substratului și caracteristicile laserului au fost menținute constante. Primul strat a fost dispus la o distanță țintă-substrat de 3 cm, viteza de depunere pentru această dispunere fiind de 1,36 nm pe minut. Pentru cel de al doilea strat plasat la o distanță de 2 cm, rata de depunere a crescut la 2,3 nm pe minut.

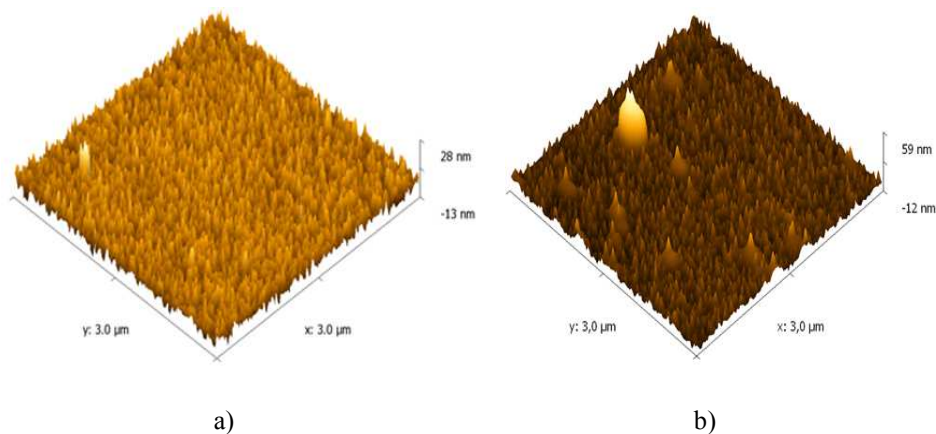


Fig. IV.19. Imagini AFM a celor două filme depuse pentru diferite distanțe țintă-substrat: a) 3cm și b) 2 cm.

Din imagini se observă că depunerea este mult mai uniformă în cazul stratului depus pentru o distanță mai mare țintă – substrat. Sunt mai puține particule mari smulse din țintă și rugozitatea stratului este mai scăzută.

Analiza XRD a straturilor de ferită (Fig. IV. 20) a demonstrat că acestea sunt o combinație de fază cristalină și amorfă. Probele au fost supuse unui tratament termic, fiind menținute timp de două ore la temperatura de 900°C, în aer. Difractogramele XRD după acest tratament confirmă existența unei singure faze, faza spinelică.

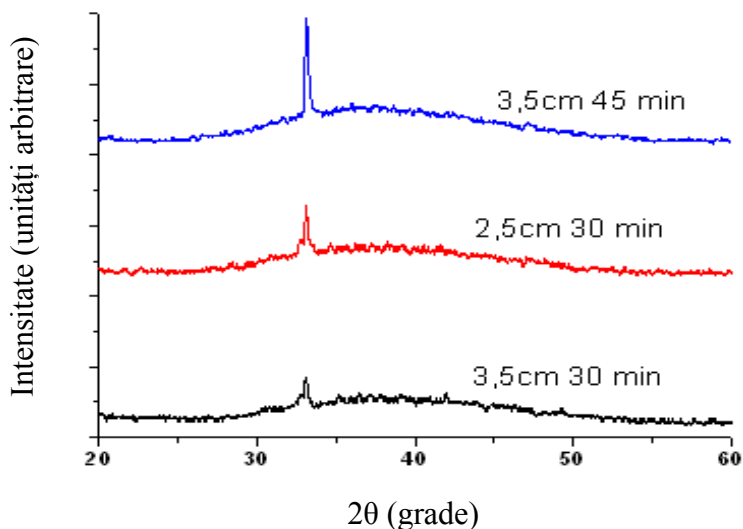


Fig.IV.20. Difractograma de raze X a straturilor tratate termic

Din Fig.IV.20 se observă cum se modifică concentrația fazei spinelice cu variația distanței țintă-substrat sau cu creșterea timpului de depunere de la 30 min la 45 min. După tratamentul termic, imaginile AFM ale straturilor demonstrează că dimensiunea medie a particulelor crește deci prin tratament termic are loc un proces de recristalizare. Pentru straturile depuse la presiuni mai mari de oxigen se observă că dimensiunea medie a particulelor scade. Această modificare a dimensiunii medii ale particulelor se observă în Fig.IV.21. Stratul analizat în această figură a fost depus la o presiune de lucru de oxigen de 0,75 torr pentru o distanță țintă-substrat de 3 cm și o temperatură a substratului de 600 °C. Timpul de depunere în acest caz a fost de 30 minute.

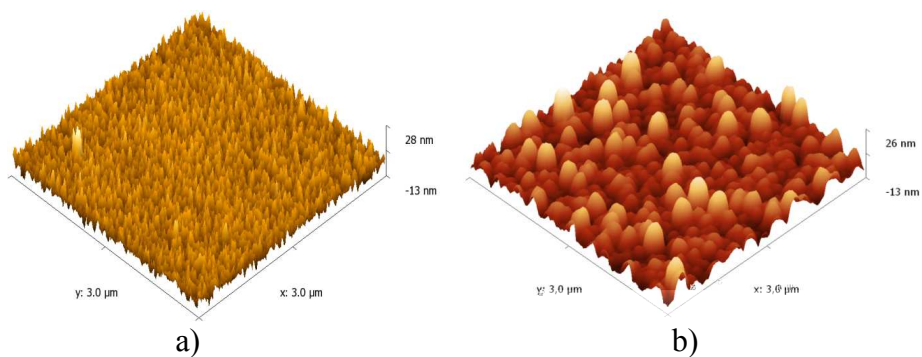


Fig. IV.21. Imagini AFM ale unui strat, înainte (a) și după (b) tratament termic

Înainte de tratamentul termic, putem observa o tendință a particulelor depuse de a se orienta paralel cu suprafață substratului, iar după tratament, tendința acestora este de a se așeza perpendicular pe substrat.

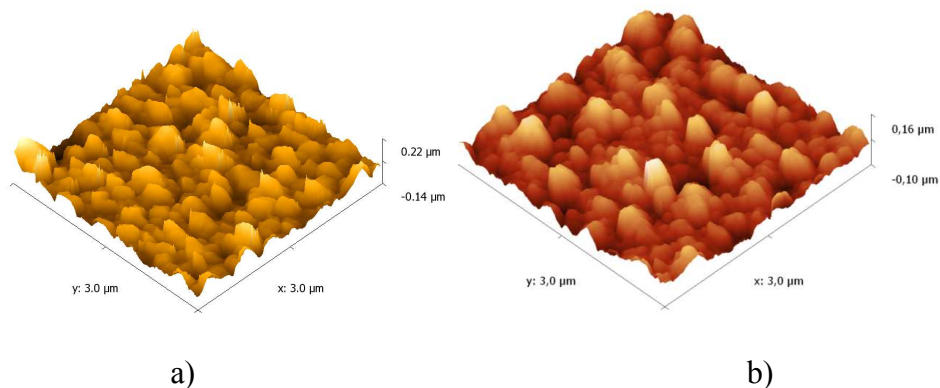


Fig.IV.22. Imaginile AFM a unui strat, înainte (a) și după (b) tratamentul termic

Stratul analizat în Fig.IV. 22 a fost depus pe un substrat de Si menținut la 600 °C. Timpul de depunere a fost de 30 min, presiunea de $5 \cdot 10^{-5}$ torr iar distanța țintă substrat de 3 cm.

Un studiu interesant al influenței temperaturii substratului asupra structurii cristaline este cel întreprins de J. H. Yin, J. Ding, B. H. Liu, J. B. Yi, S. Miao și J. Chen. În Fig. IV. 23 sunt prezentate difractogramele de raze X a straturilor de ferită de cobalt depuse la diferite temperaturi ale

substratului. Domeniul unghiului 2θ cuprins între 40° și 44° a fost eliminat datorită faptului că intensitatea vârfului corespunzător substratului este mult mai mare decât cea vârfurilor corespunzătoare stratului. Depunerea a fost făcută cu ajutorul unui laser excimer cu KrF, cu lungimea de undă de 248 nm și cu o fluență de 3.5 J/cm^2 . Grosimea stratului a fost controlată cu ajutorul frecvenței laserului și estimată cu un profilometru. Filmul depus fără încălzirea substratului este amorf. În cazul încălzirii substratului la o temperatură de 150°C filmul prezenta o reflexie pe un plan (111) a unei faze cristaline, identificată ca fiind structura spinelică. Este foarte greu de obținut o astfel de structură a stratului de ferită de cobalt depus pe substrat de safir, la o temperatură mai mică decât 200°C . Crescând temperatura substratului sunt observate difractograme similare în care intensitatea vârfului corespunzător fazei (111) crește. S-a observat o ușoară deplasare a vârfului cu creșterea temperaturii substratului. Maximul de difracție (333) pentru un strat depus la o temperatură de 300°C a substratului de safir apărea la 36.53° și respectiv la 36.88° pentru filmul depus la 550°C . Examinarea compoziției chimice cu ajutorul analizelor XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) a arătat faptul că stoechiometria țintei se păstrează în film, indiferent de temperatura substratului.

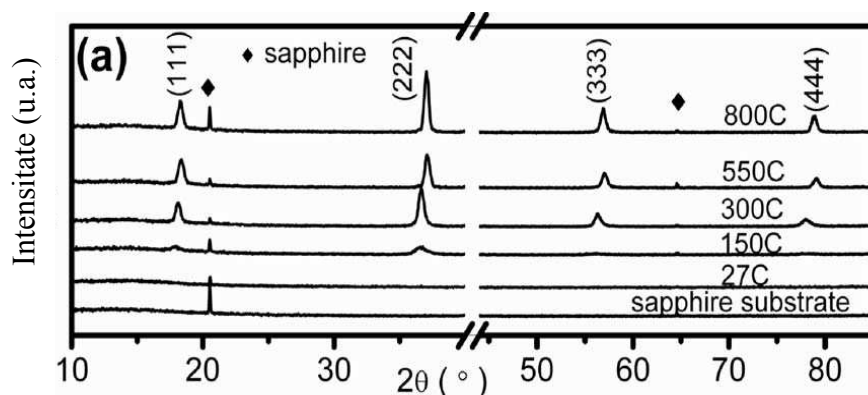


Fig.IV.23. (a) Difractograme de raze X ale unor straturi de ferită de cobalt (50 nm) depuse prin PLD pe substrat de safir (001) la diferite temperaturi ale substratului

Semi-lățimea spectrală a maximului de difracție corespunzător reflexiei pe planul (222) a fost calculată ca fiind 0.045° , ceea ce indică o structură cristalină uniformă a stratului de ferită de cobalt depus.

În Tabelul IV.1, sunt prezentate atât proprietățile magnetice a unor filme de diferite grosimi, cât și semi-lărgimile spectrale (FWHM) ale maximelor de difracție

Tabelul.IV.1. Proprietățile magnetice ale unor straturi la diferite grosimi.

Grosime (nm)	FWHM (°)	$H_{c\parallel}$ (kOe)	$(M_r/M_s)_{\parallel}$ (%)	$H_{c\perp}$ (kOe)	$(M_r/M_s)_{\perp}$ (%)	K_u (10^6 erg/cm ³)
200	0.542	3.0	33.8	4.5	40.2	0.6
100	0.116	1.9	16.5	7.1	79.7	1.5
40	0.049	1.0	12.1	8.8	84.4	2.5

Constanta de anizotropie magnetică este calculată cu ajutorul ciclurilor de magnetizare trasate pentru câmpuri magnetice aplicate pe direcții perpendiculară și paralelă la suprafața stratului subțire. Această constantă este de $2.5 \cdot 10^6$ ergs/cm³ pentru un strat de 40nm, puțin mai mare decât constanta de anizotropie magnetocristalină intrinsecă K_1 ($2 \cdot 10^6$ ergs/cm³) a unui monocristal de ferită de cobalt. Aceste rezultate confirmă existența unor contribuții extrinseci la anizotropia magnetică ce pot explica coercivitatea ridicată, dar nu și anizotropia magnetocristalină ridicată. Scăderea coercivității cu creșterea grosimii stratului poate fi cauzată de reducerea anizotropiei de stres datorată relaxării legăturilor interatomice.

Măsurătorile de magnetometrie de vibrație au demonstrat că magnetizația de saturație este cu atât mai mare cu cât temperatura substratului în timpul depunerii este mai mare. Această dependență este prezentată în Fig.IV.24.

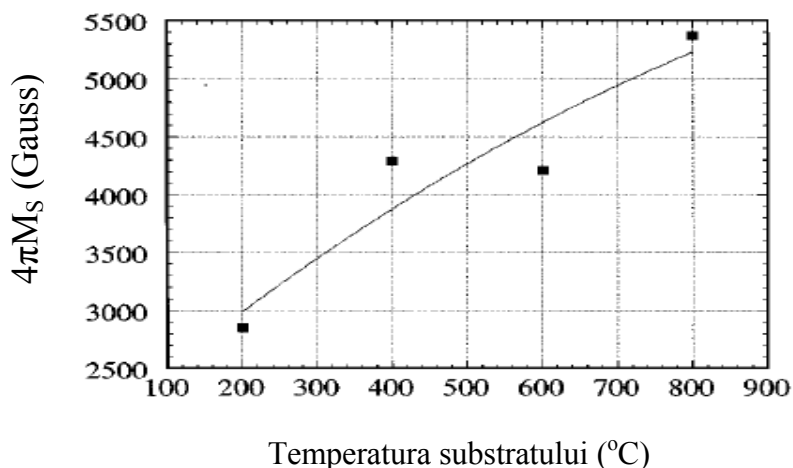


Fig.IV.24. Dependența magnetizației de saturație de temperatura substratului pentru un strat de ferită de cobalt cu grosimea de 0.4 μm , depus la o presiune de 30 mTorr în prezență de oxigen.

Dependența câmpului coercitiv și a raportului remanențelor de temperatura substratului sunt prezentate în Fig. IV.25 și Fig. IV.26, respectiv. Valorile din aceste grafice sunt influențate de anizotropia magnetică mare a stratului subțire. Această anizotropie se modifica de la o anizotropie uniaxială la una planară, funcție de temperatura substratului, determinând astfel anizotropia magnetică a stratului în raport cu normala la suprafața acestuia. Straturile depuse la 200°C și 300°C au axa de ușoară magnetizare în planul stratului, termenul anizotropiei magnetice uniaxiale (K_u) fiind negativ. Straturile depuse la 600 și 800°C au termenul K_u pozitiv, fiind magnetic dure, cu axa de ușoară magnetizare în planul stratului.

Pentru toate temperaturile de depunere straturile au un caracter aproximativ izotrop în planul substratului. Prin urmare, câmpul coercitiv și raportul remanențelor au aceeași dependență de temperatura substratului, când sunt măsurate în direcțiile cristalografice (011) și (001).

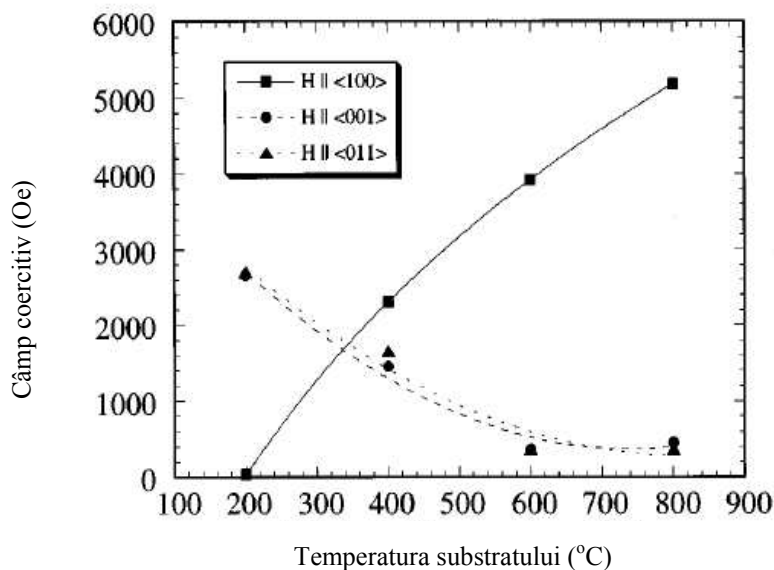


Fig. IV.25. Dependența câmpului coercitiv măsurat pe direcțiile cristalografice (100), (011) și (001) funcție de temperatura substratului, pentru un strat de ferită de cobalt de grosime 0,4 μm depus prin PLD pe substrat de MgO^{16}

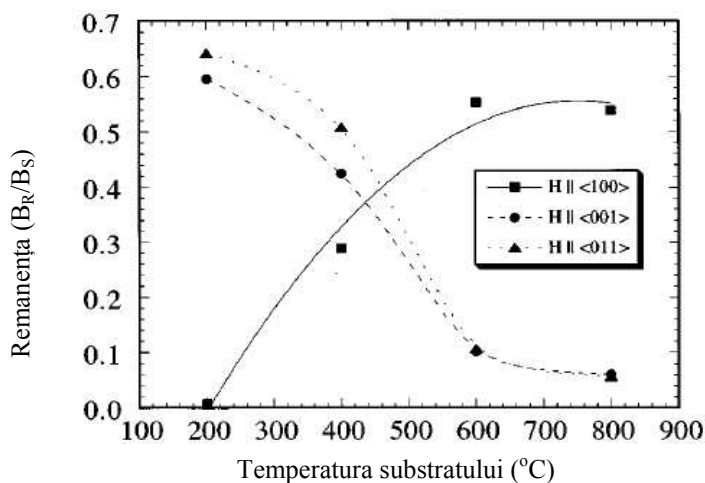


Fig. IV.26. Dependența raportului remanențelor pe direcțiile cristalografice (100), (011) și (001), funcție de temperatura substratului, pentru un strat depus prin PLD de grosime 0,4 μm .

Curbele de histerezis demonstrează schimbarea anizotropiei planare în cea uniaxială, normală la suprafața substratului. Curbele de histerezis pentru două straturi depuse la 200 și 600°C sunt prezentate în Fig. IV.27 și 28.

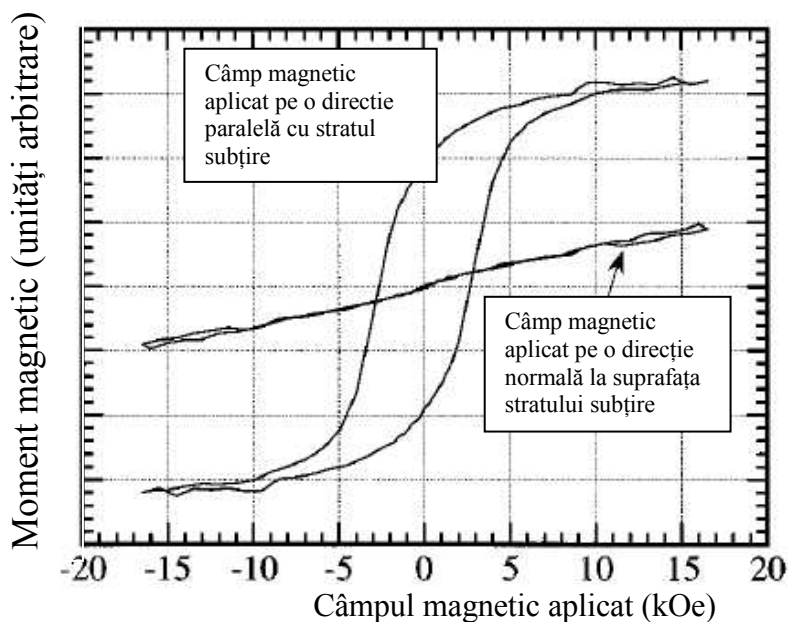


Fig.IV.27. Curbele de histerezis
perpendicular pe suprafața
0,4 μm , depuse

la 200 și 600°C
le grosime

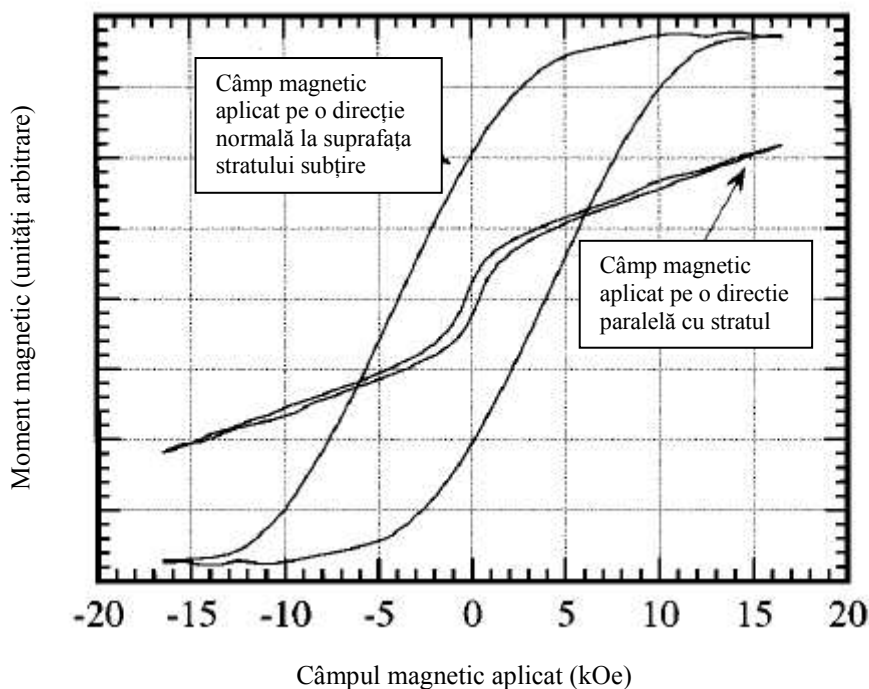


Fig. IV.28. Curbele de histerezis trasate pentru câmpul magnetic aplicat în plan și perpendicular pe suprafața stratului, pentru un strat de grosime $0,4 \mu\text{m}$, depus pe un substrat încălzit la 600°C

Analizele XRD, XRF și RBS demonstrează că prin ablație laser pot fi crescute straturi subțiri pe substrat de MgO orientate. Măsurătorile au demonstrat pentru straturile crescute la temperaturi de 200 și 400°C că rețeaua are o constantă mai mare în direcția paralelă substratului decât constanta pentru materialul masiv ceea ce indică că stratul este tensionat prin compresie. Constanta rețelei în plan ar trebui să arate o micșorare corespunzătoare în mărime, pentru a menține volumul celulei elementare la o valoare constantă. Straturile crescute la 600 și 800°C au o constantă a rețelei cubice apropiată de cea a feritei masive, indicând faptul că o temperatură mai mare a substratului micșorează tensiunea din strat, permițând lungimii celulei elementare să se relaxeze până la valoarea celei corespunzătoare materialului masiv.

O estimare a valorii câmpului anizotropiei magnetice uniaxiale (H_u) și a câmpului anizotropiei magnetocristaline cubice a straturilor de ferită

de cobalt, poate fi făcută pe baza ciclului de histerezis. Estimarea poate fi făcută cu ajutorul diferenței dintre câmpurile magnetice aplicate, necesare pentru saturare eșantionului pe direcțiile de grea și de ușoară magnetizare. În cazul anizotropiei uniaxiale (H_u) stratul nu poate fi saturat rapid în direcția de grea magnetizare cu câmpul magnetic de care se dispune, deci curba de histerezis pe această direcție va trebui extrapolată până la saturație. Extrapolarea până la saturație în cazul a două straturi crescute la temperaturi de 200 și 600°C conduce la valori pentru H_u de 59 și 26 kOe respectiv. Valoarea mare a câmpului magnetic de anizotropie uniaxială poate fi datorată, cel mai probabil, magnetostricțiunilor mari. Filmele depuse la 600 și 800°C nu par să prezinte tensiuni uniforme, deci magnetostricțiunea nu poate fi cauza unei anizotropii magnetice atât de mari. Pentru straturile depuse la temperaturi de 200 și 400°C, magnetostricțiunea reprezintă un factor important. Prezența tensiunii prin compresie determină o aliniere a magnetizației pe direcția normală la suprafața stratului.

Anizotropia magnetică este deosebit de importantă în aplicațiile practice ale straturilor de ferită de cobalt: stocarea magnetică și magneto-optică a datelor. Obținerea unor straturi subțiri cu anizotropii mari este motivată de cerința creșterii densității de stocare magnetică a datelor. În Fig.IV.29 sunt prezentate ciclurile de histerezis măsurate pe direcțiile paralelă și perpendiculară pe suprafața stratului, cu ajutorul unui magnetometru de vibrație, pentru trei straturi de grosimi diferite. Primul strat are o grosime de 60nm, al doilea de 240nm iar al treilea de 400nm. Pentru stratul mai subțire, ciclul de histerezis măsurat pe direcția perpendiculară, prezintă o forfecare semnificativă datorată câmpului de demagnetizare și arată existența unui histerezis larg, cu o coercivitate de 0,6 T.

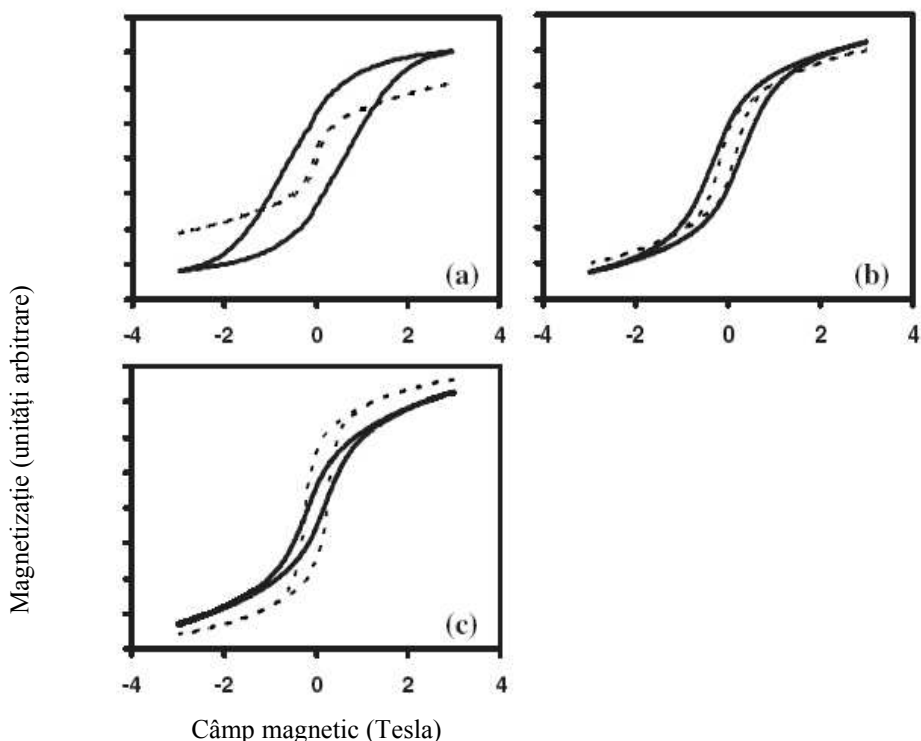


Fig. IV.29. Curbele de histerezis trasate pentru un câmp magnetic paralel stratului (linie punctată) și perpendicular pe acest plan (linie continuă), pentru trei straturi de grosimi diferite de ferită de cobalt: a) 60 nm, b) 240 nm și c) 400 nm

În cazul primului strat (60nm), diferența mare dintre cele două curbe de histerezis trasate pentru cele două direcții indică faptul că axa de ușoară magnetizare este perpendiculară pe suprafața stratului. Este important de subliniat faptul că ciclul de histerezis, măsurat în planul stratului, diferă de cel teoretic (modelul Stoner-Wohlfarth) pentru o anizotropie uniaxială. În acest model, mecanismul de magnetizare este pur reversibil când direcția câmpului aplicat este aceeași cu cea de grea magnetizare. La creșterea grosimii stratului subțire (reprezentat în Fig. IV.29, b), câmpul corcitiv al componentei perpendiculare este considerabil redus, întrucât câmpul corcitiv al componentei paralele este mult mărit.

BIBLIOGRAFIE

- ¹Bloembergen N., *Laser ablation mechanism and Applications II*, Second International Conference Knoxville, April 1993, editată de John C. Miller and David B. Geohegan, Aip New York, 1994
- ²*Pulsed laser deposition of thin films*, editată de Douglas, B. Chrisey și Graham K. Hubler, John Wiley & Sons, inc. New York (1994)
- ³H.M.Smith, A.F.Turner, Appl. Opt. 4 (1965), 147
- ⁴*Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, D.B.Chrisey, G.K.Hubbler, Wiley, New York (1994)
- ⁵*Pulsed laser vaporization and deposition*, P.R.Willmott, J.R.Huber, Rev. Modern Physics, 72 (2000), 315
- ⁶*Manipulation of Laser Ablation Plume by Magnetic Field Application*, M.Tachiki, T.Kobyashi, Jpn.J.Appl.Phys, 38 (1999), 3642
- ⁷D.B.Chrisey, G.K.Hubbler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley, New York (1994)
- ⁸*Identification of Molecular Spectra*, R.W.B.Pearse, A.G.Gaydon, London,Chapman and Hall (1950)
- ⁹*Laser spectroscopy of NiO: The $3\sigma^-$ ground state*, V.Srdanov, D.Harris, J.Chem.Phys 89 (1988), 2748
- ¹⁰E.A.Irene, J.A.Woolan, MRS Bulletin (1995), 24
- ¹¹R.Erlandsson, G.M.McClelland, C.M.Mate, J. Vac .Sci. Technol. A6(2), (1988), 266
- ¹²*A Vibrating Reed Magnetometer for Microscopic Particles*, H. Zijlstra, Rev.Sci.Instrum. 41, 1241 (1970)
- ¹³L.Thomas, A.Rahmani, P.Renaudin, A.Wack, accepted to J.Appl.Phys 2002
- ¹⁴*An alternating-gradient magnetometer (invited)*, P.J.Flanders, J. Appl. Phys. 63(8), 3940 (1988)
- ¹⁵*SQUIDS, the Josephson effects and measurement*, J.Gallop, Meas. Sci. Technol, 2 (1991), 485
- ¹⁶*CoFe₂O₄ thin films grown on (100) MgO substrates using pulsed laser deposition*, P. C. Dorsey, P. Lubitz, D. B. Chrisey și J. S. Horwitz, J. Appl. Phys. 79 (8), 1996
- ¹⁷Landolt-Börnstein, III./ 4b (1970) ; III / 12b (1980)

V. Metode de măsură a permeabilității magnetice

V.1 Generalități

În domeniul liniar, interacțiunea substanței cu câmpul magnetic este caracterizată de permeabilitatea complexă relativă:

$$\mu = \mu' - j\mu'' = \frac{B}{\mu_0 H} \quad (V.1)$$

unde B este inducția magnetică, H este intensitatea câmpului magnetic iar $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m este permeabilitatea absolută a vidului. μ' este partea reală a permeabilității magnetice și reprezintă energia înmagazinată iar μ'' este partea imaginară a permeabilității magnetice și reprezintă pierderile în material.

În general permeabilitatea magnetica a unui mediu este rezultatul a două mecanisme diferite de magnetizare: deplasarea pereților magnetici și mișcarea rotațională de spin a magnetizației.

a. Mișcarea pereților domeniilor

În materiale feromagnetice masive, pentru o gamă largă de câmpuri externe, deplasările de pereți constituie mecanismul de magnetizare dominant. Interacțiunile complexe ale pereților, fixarea acestora pe defectele și imperfecțiunile rețelei cristaline, determină anumite proprietăți complexe.

Peretelui magnetic i se poate atribui o poziție de echilibru de care este legat prin forțe elastice astfel ca presiunea p care acționează asupra peretelui conduce la o deplasare $x = p\alpha_p^{-1}$. Deplasările de mică amplitudine a peretelui, sub acțiunea unui câmp exterior, sunt supuse ecuației oscilației armonice simple

$$m_p \ddot{x} + \beta \dot{x} + \alpha x = 2MH \quad (\text{V.2})$$

unde x este deplasarea peretelui din poziția de echilibru, m_p masa efectivă a peretelui pe unitatea de suprafață, β coeficient de amortizare, α coeficient de rigiditate, H câmpul static aplicat iar $2MH$ presiunea asupra peretelui. În timp ce constantele m_p și β sunt caracteristice unui material dat, α este o caracteristică a peretelui legată de structura materialului, deoarece αz rezultă din interacțiunea peretelui cu imperfecțiunile materialului.

Dacă probei magnetice i se aplică un câmp magnetic sinusoidal de forma:

$$H = H_0 e^{j\omega t} \quad (\text{V.3})$$

atunci partea reală a soluției,

$$z = MH / (1 + i\omega\beta - \omega^2 m_p) \quad (\text{V.4})$$

proporțională cu z/H , va exprima contribuția deplasării peretelui la permeabilitatea magnetică a materialului iar partea imaginară reprezintă pierderea de energie asociată deplasărilor pereților.

Susceptibilitatea magnetică determinată pe direcția de aplicare a câmpului magnetic alternativ este data de :

$$\chi(\omega) = \chi_0 / [1 + i\omega(\beta/\alpha_p) - \omega^2(m_p/\alpha_p)] \quad (\text{V.5})$$

În cazul general, ecuația (V.5), în care de câmpul aplicat are expresia (V.3), prezintă o rezonanță la frecvența:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m_p}} \quad (\text{V.6})$$

dacă este îndeplinită condiția $\beta^2 \ll 4\alpha m_p$. În unele cazuri când coeficientul de rigiditate este mic, iar amortizarea β suficient de mare mișcarea peretelui este amortizată la frecvențe inferioare frecvenței de rezonanță.

b. Mișcarea rotațională a vectorului magnetizație

Fie o particulă feromagnetică aflată într-un câmp magnetic \vec{H} suficient de intens pentru a realiza saturația magnetică.

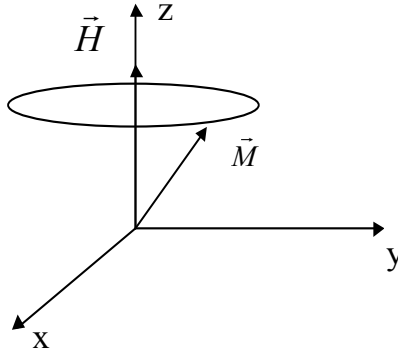


Fig.V.1. Precesia vectorului magnetizație în jurul câmpului static

Ecuția de mișcare a vectorului magnetizație \vec{M} este:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H}) \quad (\text{V.7})$$

Această ecuație admite o soluție, conform căreia planul determinat de vectorii \vec{M} și \vec{H} se rotește cu viteza unghiulară:

$$\omega_0 = \gamma H \quad (\text{V.8})$$

în jurul lui \vec{H} (Fig. V.1). Mișcarea de precesie a vectorului magnetizație în jurul lui câmpului static durează un timp foarte scurt, de ordinul 10^{-10} s după care \vec{M} se fixează în direcția lui \vec{H} , mișcarea fiind astfel amortizată. Pentru a evita amortizarea mișcării de precesie se aplică suplimentar un câmp sinusoidal de înaltă frecvență orientat perpendicular pe \vec{H} ce furnizează energia necesară pentru întreținerea precesiei.

$$\vec{H} = \vec{H}_i + \vec{h}e^{j\omega t} \quad (\text{V.9})$$

unde \vec{H}_i este câmpul continuu din interiorul materialului datorat câmpului exterior aplicat \vec{H}_0 și a oricărui câmp intern independent de timp. Câmpul de microunde are amplitudinea h și pulsația ω . Prin varierea frecvenței acestui câmp se trece printr-un maxim de absorbție a energiei la rezonanță când $\omega = \omega_0$.

Magnetizația totală rezultată poate fi scrisă identic cu (V.9):

$$\vec{M} = \vec{M}_0 + m e^{j\omega t} \quad (\text{V.10})$$

cu \vec{M}_0 magnetizația statică și $M_0 \gg m$ dacă presupunem $H_i \gg h$.

În relația vectorială (V.7) putem înlocui vectorii prin componentele lor tipice experimentelor de rezonanță feromagnetică:

$$\begin{aligned} \vec{M}_0 &= \hat{i}_z M_0 \\ \vec{H}_0 &= \hat{i}_z H_0 \\ \vec{h} &= \hat{i}_x h_x + \hat{i}_y h_y + \hat{i}_z h_z \end{aligned} \quad (\text{V.11})$$

și obține tensorul susceptibilitate magnetică ce stabilește o relație între vectorul magnetizație de r-f și vectorul câmp magnetic variabil:

$$\vec{m} = \chi \cdot \vec{h} \quad (\text{V.12})$$

Se observă ușor că tensorul susceptibilității este de forma:

$$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & 0 \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{V.13})$$

unde $\chi_{xx} = \chi_{yy} = \frac{\omega_0 \omega_M}{\omega_0^2 - \omega^2}$ și $\chi_{yx} = -\chi_{xy} = \frac{j\omega \omega_M}{\omega_0^2 - \omega^2}$ unde $\omega_M = \gamma 4\pi M_0$

Componentele transversale ale tensorului susceptibilitate magnetică sunt defazate cu 90 grade față de componentele longitudinale. Aceste relații trebuiesc completate prin introducerea în ecuația de mișcare a vectorului magnetizație a termenilor de amortizare. În Fig. V.2 sunt prezentate comportarea componentelor tensorului susceptibilitate în funcție de valoarea câmpului static aplicat¹.

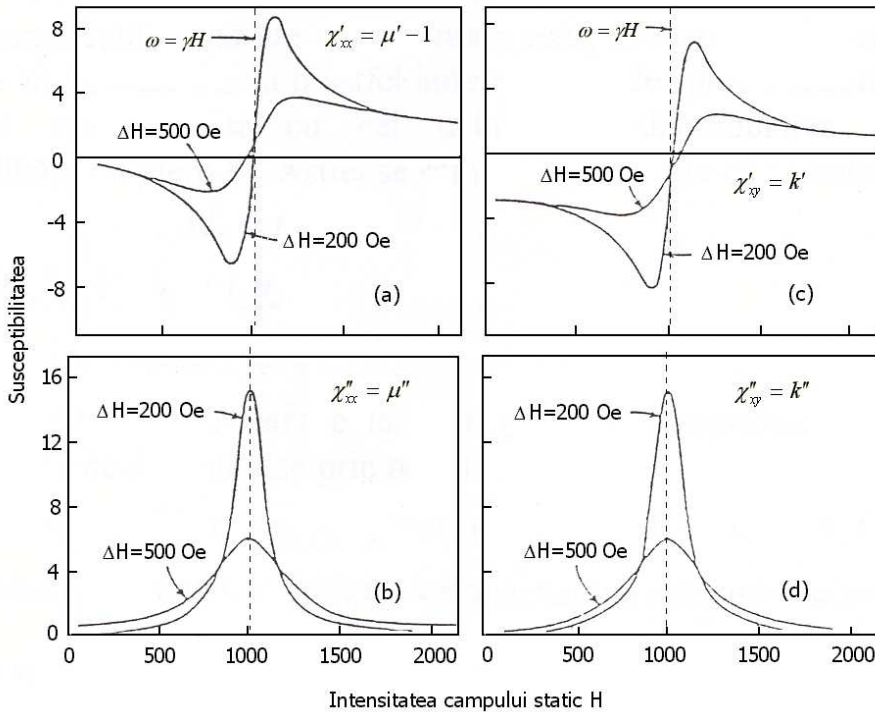


Fig.V.2. Variația componentelor disperse și disipative ale tensorului susceptibilitate în funcție de câmpul exterior. Curbele au fost calculate la frecvența $f = 2,8$ GHz și pentru magnetizația de saturație $4\pi M_0 = 3000$ Oe. S-a presupus că proba este saturată magnetic la câmpuri mici.

Fiecare componentă este reprezentată pentru două valori diferite ale timpului de relaxare T pentru a ilustra influența proprietăților materialului asupra lățimii liniei de rezonanță feromagnetică. Lățimea liniei de rezonanță se poate scrie în funcție de T sub forma:

$$\Delta\omega = \frac{2}{T} = \gamma\Delta H \quad (\text{V.14})$$

Spre exemplu, o ferita tipică monocristalină are o lățime a liniei de rezonanță de aproximativ 50 Oe. Pentru o valoare tipică a constantei $\gamma/2\pi \times 10^6 = 2.8$ MHz/Oe,

$$\Delta f = \frac{\Delta\omega}{2\pi} = 2.8\Delta H = \frac{1}{\pi T} \text{ MHz}, \quad (\text{V.15})$$

$$\Delta f = 2.8 \times 50 = 140 \text{ MHz} \text{ și } T = \frac{1}{\pi \times 140 \times 10^6} \cong 2.5 \times 10^{-9} \text{ sec.} \quad (\text{V.16})$$

La feritele saturate magnetic toate momentele magnetice sunt aliniate și în consecința mișcarea vectorului magnetizație este similară cu cea pentru substanțele feromagnetice, tensorul permeabilitate fiind dat de tensorul Polder. Pentru starea parțial magnetizată calculul tensorului permeabilitate este mai complicat datorită complexității domeniilor magnetice (orientare, forma, volum), a dificultății de evaluare a câmpului în fiecare domeniu și a interacțiunilor dintre acestea.

În starea complet demagnetizată structura internă a feritei este formată din domenii divizate în subdomenii cu magnetizații alăturate antiparalele. Configurația acestor domenii depinde de procesul de fabricație și de forma materialului. Oricât de complexă ar fi configurația domeniilor, în starea demagnetizată, magnetizația macroscopică se anulează.

Curbele de absorbție pentru probele policristaline sunt uzual mai late, fiind de 250 la 500 Oe la temperatura camerei. Aceasta corespunde la un timp de relaxare efectiv al mișcării de precesie de aproximativ 10^{-10} s. În schimb, granații feromagnetici au lățimi ale liniei de rezonanțe de 1 Oe sau mai mic ce corespunde la un timp de relaxare de 10^{-7} s.

Ținând cont de contribuțiile rotaționale de spin $\chi_{sp}(\omega)$ și de cea datorată deplasării pereților $\chi_{dw}(\omega)$ permeabilitatea magnetică poate fi scrisă ca:

$$\mu = 1 + \chi_{sp}(\omega) + \chi_{dw}(\omega) \quad (\text{V.17})$$

Componenta rotațională de spin este una de tip relaxare și dispersia sa este invers proporțională cu frecvența. Componenta de deplasare a pereților este de tip rezonant și depinde de pătratul frecvenței.

$$\chi_{sp}(\omega) = \frac{K_{sp}}{1 + j(\omega / \omega_{sp})} \quad (\text{V.18})$$

$$\chi_{dw}(\omega) = \frac{K_{dw}\omega_{dw}^2}{\omega_{dw}^2 - \omega^2 + j\beta\omega} \quad (\text{V.19})$$

Unde ω este frecvența câmpului alternativ, K_{sp} susceptibilitatea statică de spin, ω_{sp} frecvența rezonanței de spin, K_{dw} susceptibilitatea statică a mișcării pereților domeniilor iar β un factor de amortizare a mișcării pereților magnetici.

Susceptibilitatea statică de spin poate fi aproximată cu $K_{sp} = \frac{2\pi M_s^2}{K_1}$ și frecvența rezonanței de spin cu $\omega_{sp} = \gamma \frac{K_1}{M_s}$ unde M_s este magnetizația specifică, K_1 constanta de anizotropie cristalină și γ raportul giromagnetic. Susceptibilitatea pereților domenici poate fi exprimată ca $K_{dw} = \frac{3\pi D M_s^2}{4\gamma_d}$ unde D este diametrul grăunților și γ_d este energia pereților².

Se poate observa că $K_{sp} \omega_{sp} = 2\pi\gamma M_s$, produsul corespunde cu produsul Snoek ce impune o limitare a spectrului permeabilității la ferite³.

Dacă se aplică un câmp static exterior H_{dc} ambele frecvențe de rezonanță cresc liniar cu valoarea câmpului aplicat. În cazul în care câmpul static este aplicat în lungul direcției de anizotropie uniaxială frecvența de rezonanță de spin este

$$\omega_{sp} = \frac{\gamma}{2\pi} \left(\frac{2K_1}{M_s} + H_{dc} \right) \text{ unde } \frac{\gamma}{2\pi} \text{ este aproximativ}$$

$1.16 \times 10^8 \text{ Hz/Oe}$. Creșterea frecvenței de rezonanță a pereților de domenii poate fi atribuită deplasării acestora sub influența câmpului static.

În Fig. V.3 este reprezentată dependența permeabilităților magnetice reale și imaginare pentru o ferită policristalină de NiZn cu frecvența precum și modul de atribuire a componentelor de spin și de deplasare a pereților magnetici².

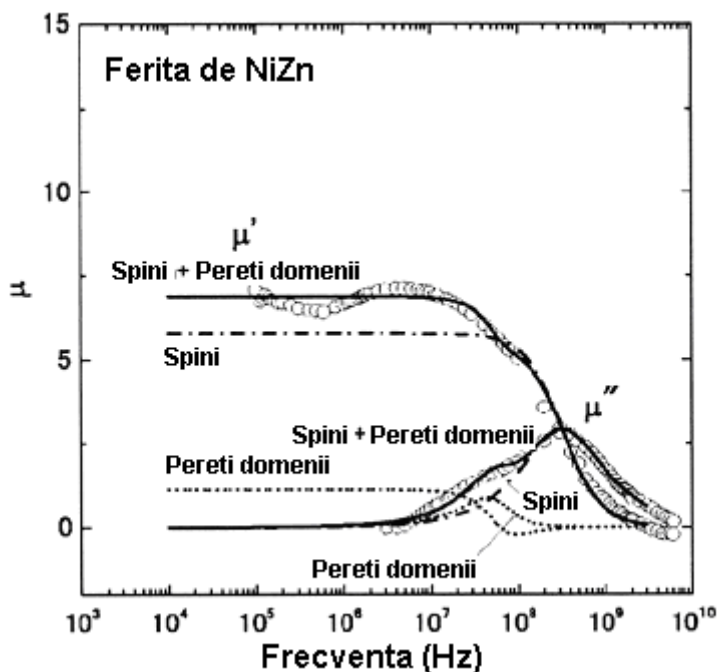


Fig.V.3. Dependenta permeabilității magnetice cu frecvența pentru o ferita policristalina de NiZn

Componenta de spin este determinată de compoziția chimică în timp ce cea datorată deplasării pereților este funcție de compoziția chimică dar și de microstructură. Pentru a crește susceptibilitatea datorată deplasării pereților s-a observat a fi necesar în practică creșterea dimensiunilor de grăunți și a densității feritelor.

V.2 Măsurarea permeabilității magnetice

Fie o bobină ideală (fără pierderi) în vid. Un element inductiv ideal fără pierderi are inductanța L definită ca fluxul unui curent I de un amper $L = \frac{N\phi}{I}$, unde ϕ este fluxul câmpului magnetic prin miezul bobinei iar N este numărul de spire. Pentru o bobină realizată pe miez toroidal de secțiune transversală A și lungime l inductanța L se scrie

$L = \mu_0 \mu_r \frac{N^2 A}{l} = \mu_r L_0$ unde $L_0 = \mu_0 \frac{N^2 A}{l}$ este inductanța bobinei de aceeași dimensiuni dar fără miez (realizată în aer) și μ_r este permeabilitatea relativă a miezului.

Dacă se consideră că miezul magnetic are pierderi atunci impedanța măsurată la bornele unei bobine este:

$$Z = j\omega L_0 (\mu_r' - j\mu_r'') = \omega L_0 \mu_r'' + j\omega L_0 \mu_r' \quad (V.20)$$

Se observă că impedanța bobinei cu pierderi se poate scrie ca impedanța unui circuit serie $Z = R_s + j\omega L_s$ și cunoscând-o se pot obține valorile reale și imaginare ale permeabilității magnetice.

$$\mu' = \frac{L_s}{L_0} = \frac{L_s l}{\mu_0 N^2 A} \quad (V.21)$$

$$\mu'' = \frac{R_s}{\omega L_0} = \frac{R_s l}{\omega \mu_0 N^2 A} \quad (V.22)$$

V.2.1. Măsurarea permeabilității magnetice complexe la frecvențe joase

La frecvențe mici sub 50 MHz permeabilitatea inițială a unui material se determină prin măsurarea impedanței complexe unei bobine realizate pe materialul de măsurat. Valoarea impedanței unui tor cu N spire este utilizată pentru determinarea permitivității complexe a torului magnetic. La frecvențe relativ mici bobina poate fi modelată simplificat ca un circuit R-L serie (Fig. V.4a) sau ca un circuit R-L paralel (Fig. V.4b). În aceste circuite echivalente toate pierderile din dispozitiv sunt combinate într-un singur element rezistiv și toate inductanțele asociate cu fluxul magnetic prin miez sau aer sunt reprezentate printr-un singur element inductiv. Deoarece pierderile cât și energia înmagazinată în bobină sunt dependente de frecvența de excitație, atunci și valorile R-L sunt funcție de frecvență.

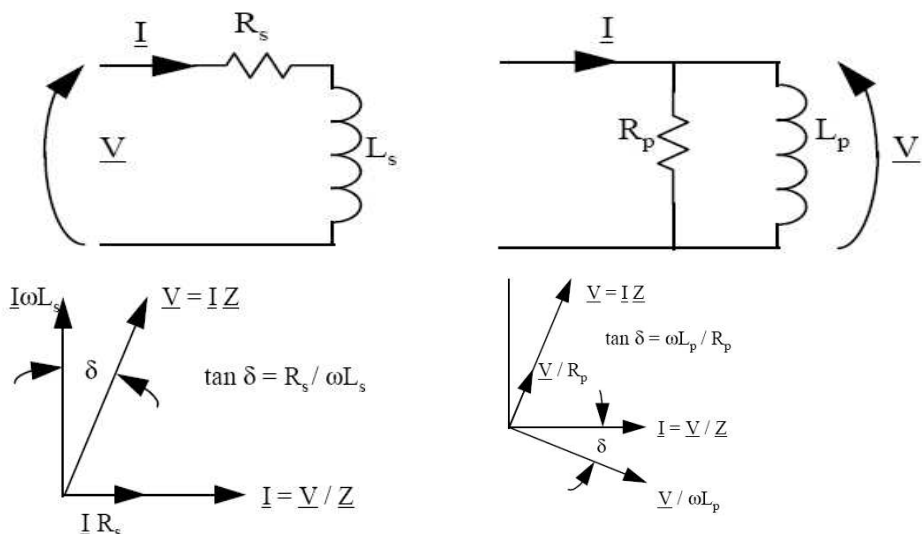


Fig. V.4. Circuitul echivalent cu elemente discrete pentru o bobină toroidală realizată pe un miez magnetic. a) circuit RL serie, b) circuit RL paralel. Defazajele dintre curent și tensiune pentru cele două tipuri de circuite.

Din relațiile anterioare observăm că impedanța măsurată a unui bobine toroidale poate fi reprezentată pentru orice frecvență ca o combinație serie formată dintr-o rezistență R_s și o reactanță $j\omega L_s$. Valorile acestora este:

$$R_s = \frac{\omega N^2 A}{l} \mu_{sr} \mu_0 = \omega L_0 \mu_{sr} \quad (V.23)$$

$$L_s = \frac{\mu_0 \mu_{rs}' N^2 A}{l} = L_0 \mu_{rs}' \quad (V.24)$$

Dispozitivele de măsurare a permeabilității modelează impedanța dispozitivului printr-un circuit R-L de tip paralel. Circuitul paralel este mai potrivit pentru determinarea condițiilor de excitație a miezului deoarece tensiunea test generată în procedura de test este proporțională cu valoarea fluxului prin dispozitivul de test³.

$$\underline{V} \sim NABf \quad (V.25)$$

În cazul modelului de circuit de tip serie densitatea de flux prin miez nu este aceeași cu tensiunea de excitație deoarece aceasta este divizată și defazată de elementul rezistiv .

Impedanța circuitului R-L paralel este

$$Z_p = \frac{1}{\frac{1}{R_p} + \frac{1}{j\omega L_p}} \quad (\text{V.26})$$

unde R_p și L_p sunt valorile măsurate pentru rezistența și inductanța paralelă, independente de frecvențe. Aceste elemente de circuit pot fi reprezentate în termeni de permeabilitate magnetică complexă prin

$$R_p = \frac{\omega N^2 A}{l} \mu_{pr}'' \mu_0 = \omega L_0 \mu_{pr}'' \quad (\text{V.27})$$

$$L_p = \frac{\mu_0 \mu_{rp}' N^2 A}{l} = L_0 \mu_{rp}' \quad (\text{V.28})$$

Valorile permeabilității magnetice paralele pot fi corelate cu cele serie prin

$$\frac{1}{\mu_{sr}' - j\mu_{sr}''} = \frac{1}{\mu_{pr}'} - \frac{1}{j\mu_{pr}''} \quad (\text{V.29})$$

Aceste relații au fost obținute considerând ca fluxul în tor este uniform în secțiunea transversală, nu sunt scăpări flux în exteriorul bobinei. De asemenea nu sunt considerate pierderile prin curenți turbionari (eddy current).

Geometria torului este de asemenea importantă în măsurarea precisă a permeabilității magnetice. Dacă raportul dintre diametrul interior și cel exterior este mare, densitatea de flux care variază invers proporțional cu raza torului în secțiune transversală nu mai poate fi considerată uniformă în secțiunea torului fiind mai mare la marginea interioară față de marginea exterioară a torului. Această variație a fluxului poate fi compensată prin utilizarea mărimilor geometrice efective A_e , l_e , V_e calculați prin⁵

$$V_e = A_e l_e, \quad A_e = \frac{C_1}{C_2}, \quad l_e = \frac{C_1^2}{C_2} \quad (\text{V.30})$$

unde constantele geometrice C_1 , C_2 sunt calculate în funcție de raza interioară și exterioară a torului

$$C_1 = \frac{2\pi}{h \ln(r_0 / r_i)}, \quad C_2 = \frac{2\pi(1/r_i - 1/r_0)}{h^2 \ln^3(r_0 / r_i)} \quad (\text{V.31})$$

Bobinarea torului a cărei permeabilitate se determina trebuie sa se realizeze ideal pe toată circumferința torului. Aceasta bobinare uniforma reduce pierderile de flux magnetic și în același timp conduce la o densitate de flux mai uniformă în tor. În cazul în care numărul de spire este limitat de tensiunea de excitare o bobinare cu multifir cu un număr redus de spire asigura uniformitatea câmpului (Fig. V.5).

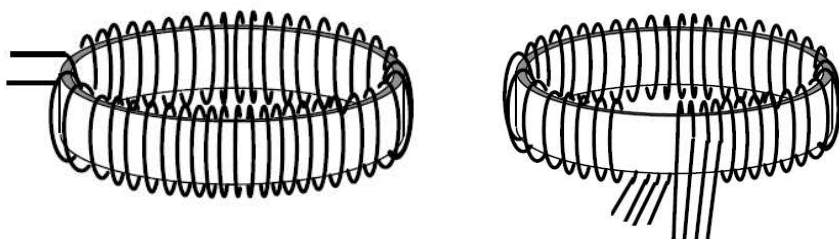


Fig. V.5. a. Tor bobinat uniform cu un singur fir; b. bobinare multifir

În cazul în care torul nu este bobinat complet apar pierderi de flux care afectează precizia măsurărilor de permeabilitate⁵. Totuși pentru tori realizați din materiale cu permeabilitate mare diferența în densitatea de flux între diferitele porțiuni ale torului sunt relativ mici. Acest rezultat este ilustrat în Fig. care este rezultatul unor simulări de FEM pentru bobina tor. Sunt prezentate raportul fluxurilor în diferite puncte 2, 3, 4 și punctul de excitație 1.

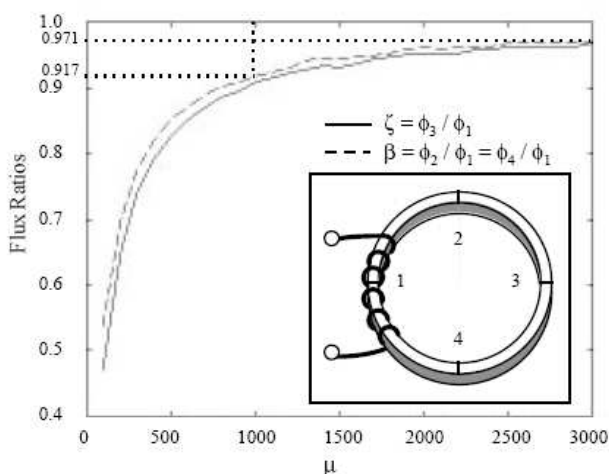


Fig. V.6. Dependenta fluxului campului magnetic din interiorul unui tor bobinat partial de valoarea permeabilitatii magnetice a materialului din care este realizat.

Se observă că pentru valori ale permeabilității peste 1000, 90% din densitatea de flux rămâne în tor iar pentru permeabilitatea peste 3000, 97% din densitatea de flux rămâne în tor.

V.2.2 Măsurarea a permeabilității magnetice complexe la frecvențe înalte

Pentru măsurarea permeabilității relative la frecvențe înalte se pot folosi tot metoda bazate pe măsurători de impedanță, utilizând probe de forma toroidală introduse în monturi de test de tip linie coaxială cu geometrie definită. Valorile permeabilității magnetice a probelor se determină din măsurarea diferenței de impedanțe a monturii de test de tip linie coaxială ce conține proba și linia fără proba prin considerarea unui model electric pentru structura de test. Un exemplu de montura de test utilizată pentru măsurarea permeabilității este prezent în Fig. V.7 și consta dintr-un conductor central, mărginit de un conductor cilindric terminat cu un scurt circuit⁶. Mediul dintre conductorului central și cel exterior este aer. Proba de măsurat este plasată în apropierea scurt circuitului unde câmpul magnetic maxim iar câmp electric minim. Lungimea b a monturii trebuie sa fie astfel aleasă încât $b < \lambda/4$ pentru frecvența maximă de măsură, $f < 1\text{GHz}$ pentru a evita rezonanțele dimensionale. Pentru

Trecerea unui curent electric $i(t)$ prin conductorul central conduce la un flux prin secțiunea transversală a monturii

$$\tilde{\phi} = \int_0^a \int_0^b \vec{B} \cdot d\vec{S} = \int_0^a \int_0^b \frac{\mu_0 \tilde{\mu}_r \tilde{I}}{2\pi x} dx dy \quad (V.32)$$

unde \tilde{I} este curentul electric variabil în timp reprezentat în mărimi complexe iar $\tilde{\mu}_r$ este valoarea complexă a permeabilității magnetice a torului. Separând valorile fluxului câmpului magnetic prin aer și material rezultă

$$\tilde{\phi} = \int_{\frac{d_2}{2}}^a \int_0^b \frac{\mu_0 \tilde{I}}{2\pi x} dx dz + \int_{\frac{d_1}{2}}^{\frac{d_2}{2}} \int_0^h \frac{\mu_0 \tilde{\mu}_r \tilde{I}}{2\pi x} dx dy + \int_{\frac{d_1}{2}}^{\frac{d_2}{2}} \int_h^b \frac{\mu_0 \tilde{I}}{2\pi x} dx dy + \int_a^{\frac{d_1}{2}} \int_0^b \frac{\mu_0 \tilde{I}}{2\pi x} dx dy - \int_0^{a_1} \int_0^b \frac{\mu_0 \tilde{I}}{2\pi x} dx dy \quad (V.33)$$

După calculul integralelor rezultă:

$$\tilde{\phi} = \frac{\mu_0 \tilde{I}}{2\pi} \left\{ (\tilde{\mu}_r - 1) h \ln \frac{d_2}{d_1} + h_0 \ln \frac{a}{a_1} \right\} \quad (V.34)$$

și susceptibilitatea complexă a miezului toroidal este:

$$\chi = \frac{2\pi (\tilde{\phi} - \tilde{\phi}_{air})}{\mu_0 \tilde{I} h \ln \frac{d_2}{d_1}} \quad (V.35)$$

unde $\tilde{\phi}_{air} = (b\mu_0 \tilde{I} / 2\pi) \ln(a/a_1)$ este fluxul magnetic pentru cazul în care proba nu este introdusă în montura.

Impedanța complexă măsurată a monturii cu proba magnetică este echivalentă cu cea a unui circuit RL serie ca în Fig. V.4a cu $\tilde{Z} = R + j\omega L = j\omega \tilde{\phi} / \tilde{I}$. Înlocuind valorile fluxurilor $\tilde{\phi}$ și $\tilde{\phi}_{air}$ cu valorile corespunzătoare ale impedanțelor \tilde{Z} (a monturii cu tor) și \tilde{Z}_{air} (a monturii fără tor) se obține pentru permeabilitatea magnetică complexă expresia

$$\tilde{\mu}_r = 1 + \tilde{\chi} = 1 + \frac{\tilde{Z} - \tilde{Z}_{air}}{j\mu_0 h f \ln \frac{d_2}{d_1}} \quad (V.36)$$

unde d_1 și d_2 sunt diametrul interior și respectiv exterior al torului, h este înălțimea torului iar f frecvența capului alternativ aplicat.

Analizorul de impedanță măsoară coeficientul complex de reflexie $\tilde{\Gamma} = \Gamma_r + j\Gamma_i$ și calculează impedanța de intrare după formula:

$$\tilde{Z}_{in} = Z_0 \frac{1 + \tilde{\Gamma}}{1 - \tilde{\Gamma}} \quad (\text{V.37})$$

unde Z_0 este impedanța caracteristică a portului de test și are valoarea tipică de 50 Ohms. Componentele rezistenței R_{in} și a reactanței X_{in} ale impedanței de intrare a monturii $Z_{in} = R_{in} + jX_{in}$ sunt

$$R_{in} = Z_0 \frac{1 - \Gamma_1^2 - \Gamma_2^2}{(1 - \Gamma_1)^2 + \Gamma_2^2} \text{ și } X_{in} = Z_0 \frac{2\Gamma_2}{(1 - \Gamma_1)^2 + \Gamma_2^2} \quad (\text{V.38})$$

Utilizand inpedantele de intrare masurate pentru fixtura cu aer, pentru fixtura cu proba magnetica toroidala si valorile parametrilor geometrici ai probei se determina permeabilitatea magnetica complexă cu ajutorul expresiei (V.36).

BIBLIOGRAFIE

- ¹ B. Lax, K.J. Button, Microwave Ferrites and Ferrimagnetics, McGraw-Hill, New York, 1962
- ² Kondo, K., Chiba, T., Yamada, S., Otsuki, E., 2000. Analysis of power loss in Ni-Zn ferrites. J. Appl. Phys., 87(9):6229-6231
- ³ J.L.Snoek. Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/s, Physica, 1948, vol.14, 207-217.
- ⁴ H. Jun, YAN Mi, Preparation of high-permeability NiCuZn ferrite, J Zhejiang Univ SCI 2005 6B(6):580-583
- ⁵ Glenn R. Skutt, High-Frequency Dimensional Effects in Ferrite-Core Magnetic Devices, PHD Thesis, Blacksburg, Virginia
- ⁶ R. Dosoudil, V. Olah, Measurement of complex permeability in the rf band, Journal of Electrical Engineering, vol. 55, 2004, 97-100

VI. Metode de caracterizare a proprietăților magnetostrictive

VI.1. Efecte magnetoelastice

De la descoperirea magnetostricțiunii de către Joule în 1842^[1], interesul acordat fenomenelor magnetoelastice a crescut continuu, cel mai adesea în conjuncție cu dezvoltarea dispozitivelor magnetostrictive.

Magnetostricțiunea este fenomenul prin care un material feromagnetic își modifică forma și dimensiunile în prezența unui câmp magnetic extern. Fenomenul este cauzat de modificarea orientării vectorilor magnetizare ai domeniilor magnetice, care determină apariția tensiunilor interne în material. Aceste tensiuni sunt cele care determină alungirea (sau contracția materialului) pe direcția câmpului magnetic extern. Odată cu creșterea valorii câmpului magnetic aplicat, un număr din ce în ce mai mare de domenii magnetice se aliniază pe direcția acestuia, până ce se atinge saturația magnetică. La inversarea câmpului, direcția de orientare a domeniilor magnetice se inversează de asemenea, însă tensiunile interne existente în material continuă să determine alungirea/contracția acestuia pe direcția de aplicare a câmpului. La scară macroscopică, materialul magnetostrictiv își conservă volumul, adică suprafața secțiunii transversale descrește/crește atunci când proba se alungește/contractă.

Fenomenele magnetoelastice apar datorită cuplajului dintre proprietățile magnetice și cele mecanice ale materialului^[2]. Magnetostricțiunea se datorează acțiunii conjugate a cuplajului spin - orbită și a înghețării parțiale a momentelor orbitale de către câmpurile cristaline neuniforme și de către interacțiunile de schimb orbitale cu atomii vecini, astfel magnetizarea spontană "simte" rețeaua ionică prin intermediul mișcării orbitale a electronilor cu spin necompensat, care dau proprietățile magnetice. Magnetostricțiunea își are, de asemenea, originea în cuplajul magnetoelastic. Fenomenul invers magnetostricțiunii, efectul magnetomecanic (numit uneori în mod eronat magnetostricțiune inversă),

apare atunci când asupra unui material feromagnetic se aplică o forță mecanică externă, care produce modificarea magnetizației acestuia datorită cuplajului magnetoelastic.

Magnetostricțiunea apare în toate materialele magnetice ca efect al magnetizării acestora, fenomenul fiind observat chiar și în materialele paramagnetice și se manifestă prin modificarea dimensiunilor acestora. Uneori, magnetostricțiunea este în detrimentul unor aplicații practice ale materialelor magnetice, întrucât tinde să împiedice procesele de magnetizare și să crească valorile câmpului coercitiv și pierderile prin histerezis magnetic. Ca urmare, este indicat ca apariția fenomenului de magnetostricțiune să fie evitată sau minimalizată în aplicații cum ar fi capuri de înregistrare magnetică și transformatoare electrice.

Pe de altă parte, materialele cu magnetostricțiune mare (și respectiv gigant) sunt utilizate cu succes în senzori și actuatori, datorită variației magnetizației în funcție de tensiunile mecanice externe aplicate și respectiv variației dimensiunilor geometrice în funcție de câmpul magnetic aplicat.

Din punct de vedere fenomenologic, magnetostricțiunea poate fi de două tipuri:

- 1) magnetostricțiune spontană, care apare într-un material cu proprietăți magnetice atunci când acesta este răcit în câmp magnetic extern nul, la temperaturi mai mici decât temperatura Curie. Materialul trece din starea paramagnetică într-o stare ordonată magnetic cu structură caracteristică de domenii magnetice;
- 2) magnetostricțiune indusă, care apare ca rezultat al reorientării domeniilor magnetice la aplicarea unui câmp magnetic extern.

Din punct de vedere al aplicațiilor, magnetostricțiunea indusă este cea care determină alegerea unui anumit tip de material magnetostrictiv.

Magnetostricțiunea liniară, λ , apare pentru o magnetizare a materialului mai mică decât cea de saturație, și este definită ca modificarea relativă în lungime a materialului sub influența unui câmp magnetic extern:

$$\lambda = \frac{dl}{l} \quad (\text{VI.1})$$

Dacă valoarea câmpului magnetic aplicat eșantionului crește până la valori comparabile cu cele necesare pentru a se ajunge la saturație

magnetică, magnetostricțiunea atinge o limita numită **magnetostricțiune de saturație** (λ_s) care este realizată pentru câmpuri magnetizante de intensități diferite pentru substanțe diferite.

În cazul monocristalelor, atât semnul cât și mărimea coeficienților de magnetostricțiune depind de direcția cristalografică de magnetizare.

Pentru cristale cu simetrie cubică magnetostricțiunea de saturație [3] într-o direcție definită de cosinușii directori β_i relativ la axele cristalografice, când cristalul este adus din starea demagnetizată la saturație în direcția definită de cosinușii directori α_i , se poate exprima ca:

$$\lambda_s = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left(\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 3 \lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1) \quad (\text{VI.2})$$

unde λ_{100} și λ_{111} sunt constantele de magnetostricțiune care dau deformația relativă a cristalului în direcția [100] și [111] la saturație magnetică.

Atunci când magnetostricțiunea este măsurată în lungul direcției de magnetizare $\alpha_i = \beta_i$, iar magnetostricțiunea de saturație este:

$$\lambda_s = \lambda_{100} + 3(\lambda_{111} - \lambda_{100})(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) \quad (\text{VI.3})$$

În cazul unui material izotrop:

$$\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_s \quad (\text{VI.4})$$

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_s \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \quad (\text{VI.5})$$

unde θ este unghiul dintre direcția de magnetizare și direcția de măsurare a coeficientului de magnetostricțiune.

În cazul materialelor policristaline magnetostricțiunea de saturație depinde de proprietățile magnetostrictive ale cristalitelor. La saturație vectorii magnetizare ai tuturor cristalitelor sunt paraleli, deci fac unghiuri diferite cu axele lor de ușoară magnetizare, având energii de anizotropie diferite. Pentru toate orientările posibile ale magnetizării de saturație în raport cu un sistem de axe cristalografice și considerând deformările uniforme, magnetostricțiunea medie $\langle \lambda \rangle$ se poate calcula folosind relația:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{2}{5} \lambda_{100} + \frac{3}{5} \lambda_{111} \quad (\text{VI.6})$$

Pentru un material policristalin cu simetrie cubică, în care domeniile sunt orientate aleator pentru determinarea magnetostricțiunii de saturație se poate utiliza relația:

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_s \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \quad (\text{VI.7})$$

În cazul unui ansamblu de domenii magnetice orientate aleator, se ia în considerare valoarea medie a lui $\cos^2 \theta$ ($\langle \cos^2 \theta \rangle$) pentru toate domeniile. Atunci când materialul se află în stare demagnetizată $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ iar $\lambda = 0$. La aplicarea unui câmp magnetic de valoare mare, unghiul θ devine 0 iar $\lambda = \lambda_s$.

Dacă inițial nu există o distribuție complet aleatoare a domeniilor magnetice se poate scrie relația:

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_s \left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right) - \frac{3}{2} \lambda_s \left(\langle \cos^2 \theta \rangle_0 - \frac{1}{3} \right) = \frac{3}{2} \lambda_s \left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos^2 \theta \rangle_0 \right) \quad (\text{VI.8})$$

unde $\langle \cos^2 \theta \rangle$ este valoarea medie a lui $\cos^2 \theta$ la un moment dat după aplicarea câmpului magnetic extern, iar $\langle \cos^2 \theta \rangle_0$ este valoarea medie a lui $\cos^2 \theta$ la momentul inițial, în stare nemagnetizată.

În acest caz λ este dependentă de distribuția inițială de domenii magnetice iar λ_s este o constantă de material.

În Tabelul VI.1 sunt prezentate valorile magnetostricțiunii și ale constantelor de anizotropie pentru un număr de materiale magnetostrictive.

Tabelul VI.1. Valorile temperaturilor Curie (T_C) și ale constantelor de magnetostricțiune ($\lambda_{100}, \lambda_{111}, \lambda_s$) și anizotropie (K_1) pentru un număr de materiale magnetice.

Materialul	$\lambda_{100}(10^{-6})$	$\lambda_{111}(10^{-6})$	$\lambda_s(10^{-6})$	$K_1(10^3 J/m^3)$	$T_C(K)$
Fe [3]	21	-21		47	1043
Ni [3]	-46	-24	-33	-59	631
CoO·Fe ₂ O ₃ [4]	-920	180	-260	60*	793
TbFe ₂ [5]			1753	>1000	700
SmFe ₂ [5]			-1560		676
Terfenol-D [3]	90	1640	~1000	60	650-700

*Această valoare depinde de stoichiometria probei, de raportul Co:Fe și de tratamentul termic aplicat.

Pe lângă magnetostricțiunea liniară, în tabel sunt trecute de asemenea valorile magnetostricțiunii transversale și a celei de volum. La câmpuri magnetice externe mici volumul materialului rămâne constant și coeficientul de magnetostricțiunea transversală este egal cu jumătate din valoarea coeficientului de magnetostricțiune longitudinală:

$$\lambda_{\perp} = -\frac{\lambda_{\square}}{2} \quad (VI.9)$$

Coeficientul de magnetostricțiune longitudinală reprezintă coeficientul de magnetostricțiune măsurat în direcția paralelă cu direcția câmpului magnetic aplicat iar coeficientul de magnetostricțiune transversală este măsurat pe o direcție perpendiculară cu acesta. În cazul în care relația (VI.5) nu se respectă, volumul materialului se modifică cu cantitatea:

$$\omega = \lambda_{\square} + 2\lambda_{\perp} \quad (VI.10)$$

Magnetostricțiunea de volum constă în modificarea volumului probei la aplicarea unui câmp magnetic extern. La acest tip de magnetostricțiune contribuie:

- *magnetostricțiunea forțată*: apare atunci când asupra eșantionului este aplicat un câmp magnetic mai mare decât cel necesar saturării acestuia. Acest tip de magnetostricțiune volumică depinde liniar de câmpul magnetic aplicat și apare ca urmare a dependenței de volum a magnetizației de saturație.
- *efectul de formă*: apare datorită geometriei eșantionului. Datorită dimensiunilor finite, în eșantion se înmagazinează o cantitate nenulă de energie magnetostatică. La aplicarea câmpului magnetic, pentru a se micșora această energie, o modificare a volumului eșantionului apare. Magnetostricțiunea de volum care apare datorită acestui efect poate fi mult micșorată dacă eșantioanele de studiat au un factor demagnetizant mic.
- *efectul cristalului*: apare datorită unei mici modificări a simetriei rețelei cristaline atunci când direcțiile magnetizațiilor domeniilor se modifică. Această modificare a simetriei este însoțită de o mică modificare a volumului eșantionului. Acest tip de magnetostricțiune de volum apare datorită dependenței de volum a constantelor de anizotropie.

Magnetostricțiune de volum este determinată de interacțiunile de schimb și este mult mai mică decât magnetostricțiunea liniară. O presiune hidrostatică aplicată materialului va modifica interacțiunile de schimb, și în consecință va modifica și temperatura Curie și momentul magnetic al respectivului material. Datorită tensiunilor externe aplicate, în material apare o energie potențială de tensiune numită energie magnetoelastică. Într-un material izotrop, energia magnetoelastică este:

$$E_{\sigma} = -\frac{3}{2}\lambda_s \sigma \cos^2 \varphi \quad (\text{VI.11})$$

unde φ este unghiul dintre magnetizație și direcția tensiunii mecanice σ aplicate.

În cazul materialelor cu magnetostricțiune anizotropă expresia energiei magnetoelastice este mult mai complexă. În cazul unui cristal cu simetrie cubică supus unei tensiuni exterioare neomogene, energia magnetoelastică este:

$$E_{\sigma} = -\frac{3}{2}\lambda_{400}(\sigma_{11}\alpha_1^2 + \sigma_{22}\alpha_2^2 + \sigma_{33}\alpha_3^2) - 3\lambda_{411}(\alpha_1\alpha_2\sigma_{12} + \alpha_2\alpha_3\sigma_{23} + \alpha_1\alpha_3\sigma_{13}) \quad (\text{VI.12})$$

Dacă asupra materialului acționează o tensiune uniformă σ a cărei direcție în raport cu axele cristalografice este definită prin cosinușii directori γ_1 , γ_2 și γ_3 , energia magnetoelastică este:

$$E_{\sigma} = -\frac{3\sigma}{2} [\lambda_{100}(\alpha_1^2\gamma_1^2 + \gamma_2^2\alpha_2^2 + \alpha_3^2\gamma_3^2) + 2\lambda_{111}(\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2 + \alpha_2\alpha_3\gamma_2\gamma_3 + \alpha_1\alpha_3\gamma_3\gamma_1)] \quad (\text{VI.13})$$

Dacă tensiunile aplicate sunt suficient de intense, energia magnetoelastică poate fi de ordinul de mărime sau mai mare decât energia de anizotropie. În acest caz direcțiile de ușoară magnetizare nu vor mai fi determinate de axele cristaline ci de repartitia tensiunilor interne.

Energia totală a unui material izotrop, magnetizat la saturație și supus unei tensiuni mecanice omogene σ , astfel încât energia magnetoelastică este mult mai mare decât energia de anizotropie, este suma dintre energia magnetoelastica și energia câmpului magnetizant $W_M = -(\vec{P}_s \cdot \vec{H})$:

$$E_{tot} = E_{\sigma} + W_M \quad (\text{VI.14})$$

Dacă se aplică câmpul magnetic \vec{H} în direcția lui σ , energia totală este:

$$E_{tot} = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma\cos^2\varphi - P_sH\cos\varphi \quad (\text{VI.15})$$

unde φ reprezintă unghiul dintre direcția lui σ (respectiv a lui \vec{H}) și direcția polarizației de saturație \vec{P}_s .

Condiția de echilibru este:

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial \varphi} = 0 \quad (\text{VI.16})$$

sau

$$3\lambda_s\cos\varphi + P_sH = 0 \quad (\text{VI.17})$$

Polarizația magnetică observată în direcția câmpului magnetizant este:

$$P = P_s\cos\varphi \quad (\text{VI.18})$$

iar polarizația magnetică în funcție de magnetizația mediului se scrie astfel:

$$P = \mu_0 M \quad (\text{VI.19})$$

Având în vedere relațiile de mai sus putem scrie pentru susceptibilitatea magnetică următoarea expresie:

$$\chi = \frac{M}{H} = -\frac{\mu_0 M_s^2}{3\lambda_s \sigma} \quad (\text{VI.20})$$

În cazul materialelor feromagnetice $\chi > 0$ și deci este necesar ca $\lambda_s \sigma < 0$.

Dacă $\lambda_s > 0$, direcția de aplicare a tensiunii σ este direcția de ușoară magnetizare. Aplicarea tensiunii de întindere face ca valoarea coeficientului de magnetostricțiune de saturație să scadă.

Dacă $\lambda_s < 0$, direcția de ușoară magnetizare este perpendiculară pe direcția lui σ . Când se aplică un câmp paralel cu σ , magnetizarea se produce prin rotația progresivă a magnetizării de saturație a domeniilor. Aplicarea tensiunii de întindere face ca valoarea absolută a coeficientului de magnetostricțiune de saturație să crească. Astfel λ_s ia valori negative din ce în ce mai mari odată cu aplicarea tensiunii.

În Fig. VI.1 este prezentat efectul tensiunii mecanice de întindere și de comprimare asupra Ni, care are $\lambda_s < 0$.

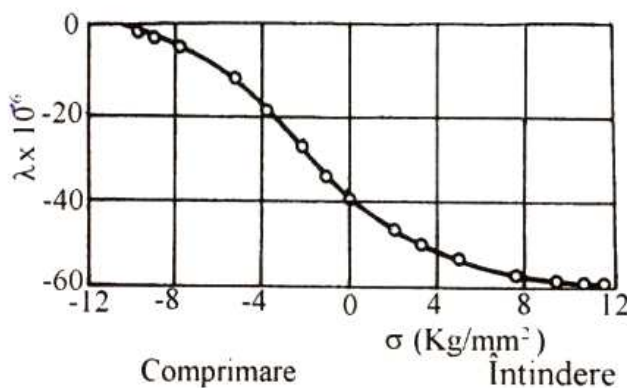


Fig.VI.1. Efectul tensiunilor mecanice asupra coeficientului de magnetostricțiune, în cazul Ni

Un material cu magnetostricțiune pozitivă, supus unei tensiuni mecanice de întindere, se comportă ca un material cu magnetostricțiune negativă supus unei tensiuni mecanice de comprimare.

Acest efect joacă un rol primordial în definirea performanțelor materialelor magnetice.

În afara acestor două efecte, mai există un număr de efecte magnetoelastice, după cum urmează:

- Efectul Wiedemann apare atunci când un câmp magnetic helicoidal este aplicat asupra unei bare sau fir feromagnetic, rezultând în răsucirea probei.
- Efectul Matteucci (sau efectul Wiedemann invers) constă în apariția unei diferențe de potențial electric la capetele unei probe feromagnetice, uniform magnetizată de-a lungul axei sale de simetrie, atunci când asupra acesteia se aplică o forță de răsucire.
- Efectul ΔE apare atunci când se aplică o tensiune mecanică externă asupra unei probe feromagnetice, aceasta deformându-se pe direcția de aplicare a tensiunii mecanice. Această deformare produce modificări ale magnetizației probei prin intermediul efectului magnetoelastic invers, inducând o magnetostricțiune. Prin urmare valoarea modulusului Young al materialului va fi redusă.
- Efectul de formă există în toate materialele magnetice, chiar și în cele cu coeficienți de magnetostricțiune zero, și reflectă tendința acestora de a minimiza suma energiilor magnetostatică și elastică.
- Efectul piezomagnetic este un efect liniar care apare la introducerea materialului magnetic în câmp, și se manifestă numai în cazul unor materiale antiferomagnetice.

Magnetostricțiunea este un efect sensibil la simetria materialului, și această simetrie este distrusă la suprafața probei. Spre exemplu, simetria este tetragonală lângă suprafața (001) a unui cristal cubic și hexagonală lângă suprafața (111). Ca urmare, contribuția suprafeței(elor) se va suprapune peste magnetostricțiunea materialului masiv. Aceste efecte de suprafață sunt neglijabile în majoritatea materialelor, cu excepția straturilor subțiri în care numărul atomilor de la suprafață este comparabil cu cel al atomilor din volumul probei. De aceea, trebuie acordată o atenție specială în cazul măsurării magnetostricțiunii straturilor subțiri și a distingerii clare între diferitele efecte care pot afecta aceste măsurători, în special atunci când se dorește utilizarea straturilor subțiri în aplicații specifice.

VI.2. Metode de determinare a magnetostricțiunii

Există mai multe metode de măsură a coeficienților de magnetostricțiune în funcție de dimensiunile și forma probelor studiate. Unele dintre aceste metode sunt directe iar altele indirecte. Dintre metodele directe, cele mai utilizate sunt: (a) metoda mărcilor tensometrice, (b) metodele capacitive și (c) metodele interferometrice. Metoda cea mai des utilizată pentru măsurarea magnetostricțiunii materialelor cristaline este metoda mărcilor tensometrice. Metoda capacitivă are acuratețea cea mai mare. Metodele directe au dezavantajul că necesită proceduri speciale de pregătire a probelor și nu oferă valorile "reale" ale constantelor de magnetostricțiune, fiind afectate în cele mai multe cazuri de multiple erori.

Metodele indirecte sunt: (a) metoda Becker-Kersten ^[6] și (b) metoda măsurării rotațiilor mici ale vectorului magnetizare (sau metoda SAMR = Small Angle Magnetization Rotation) ^[7]. Metoda SAMR oferă cea mai bună sensibilitate în cazul benzilor magnetic moi și poate fi utilizată într-un interval larg de temperaturi. În metoda Becker-Kersten magnetostricțiunea se determină din variația ciclurilor de histerezis magnetic în funcție de tensiunea mecanică aplicată. O comparație sugestivă între metodele directe și cele indirecte utilizate pentru măsurarea magnetostricțiunii probelor magnetice este prezentată în Tabelul VI.2.

Tabelul VI.2. Studiu comparativ al metodelor utilizate pentru măsurarea magnetostricțiunii probelor.

Metoda	Tipul metodei	Acuratețea	Observații
Mărci tensometrice	Directă	$\pm 10^{-6}$	Determină $\lambda_{//}$ și λ_{\perp} independent, dar dificil de aplicat la temperaturi ridicate
Capacitivă	Directă	$\pm 10^{-10}$	Metodă cu acuratețe foarte mare, dar dificil de aplicat la temperaturi ridicate

Dependența ciclurilor de histerezis magnetic de tensiunea mecanică aplicată	Indirectă	$\pm 10^{-8}$	Metodă adecvată pentru măsurarea magnetostricțiunii probelor cu valori mici și negative ale lui λ_s
SAMR	Indirectă	$\pm 10^{-9}$	Metodă cu acuratețe foarte mare, aplicabilă benzilor, aplicabilă într-un interval larg de temperaturi
Susceptibilitate transversală	Indirectă	$\pm 10^{-9}$	Variație a metodei SAMR

VI.2.1. Metoda SAMR (Small Angle Magnetization Rotation sau rotațiile cu unghiuri mici ale vectorului magnetizare)

Această metodă oferă posibilitatea de a măsura constanta magnetostrictivă de saturație, λ_s , prin determinarea unghiului de rotație al magnetizării determinat de modificările anizotropice induse de tensiunile mecanice aplicate din exterior simultan cu un câmp magnetic (Fig.VI.2). Metoda este aplicabilă firelor și benzilor magnetice obținute din aliaje pe bază de Fe, Ni, Co, pământuri rare, etc. Sensibilitatea metodei este de 10^{-9} și metoda poate fi aplicată și la temperaturi peste temperatura mediului ambiant.

Asupra probei acționează simultan un câmp magnetic axial continuu, $H_{//}$, un câmp magnetic alternativ perpendicular pe direcția axială, H_{\perp} și o tensiune mecanică, σ , aplicată pe direcția axială. Sistemul de măsură este prezentat schematic în Fig.VI.3. Câmpul $H_{//}$ determină saturarea magnetică a probei, M_s , pe direcție axială (sau o valoare cât mai apropiată de aceasta), în timp ce câmpul H_{\perp} produce rotirea magnetizației probei. Dacă H_{\perp} și $H_{//}$ sunt menținute constante, tensiunea mecanică aplicată va determina o rotire suplimentară a vectorului magnetizare, rotire care este apoi compensată prin modificarea ulterioară a câmpului magnetic axial, $H_{//}$. Tensiunea electrică indusă în circuitul de recepție (pick-up coil) este

astfel proporțională cu derivata temporală a componentei magnetizării pe axa principală (direcția axială):

$$e_{2f} = -NS \frac{d}{dt} (4\pi M_s \cos \theta), \quad (\text{VI.21})$$

unde N este numărul de spire, S este aria secțiunii transversale a probei, iar θ este unghiul de rotație al magnetizației. Tensiunea mecanică σ induce o anizotropie uniaxială pe direcția de aplicare și în aceste condiții unghiul θ poate fi scris astfel:

$$\sin \theta_{\max} = \frac{H_{\perp \max}}{H_{\parallel} + H_k + H_s}, \quad (\text{VI.22})$$

unde $H_k = \frac{3\lambda_s \sigma}{M_s}$ este câmpul datorat tensiunii mecanice aplicate și

$H_s = M_s (N_{\perp} - N_{\parallel})$ este câmpul datorat anizotropiei (N_{\perp} și N_{\parallel} sunt factorii de demagnetizare pe cele două direcții, perpendiculară și respectiv paralelă cu câmpul aplicat).

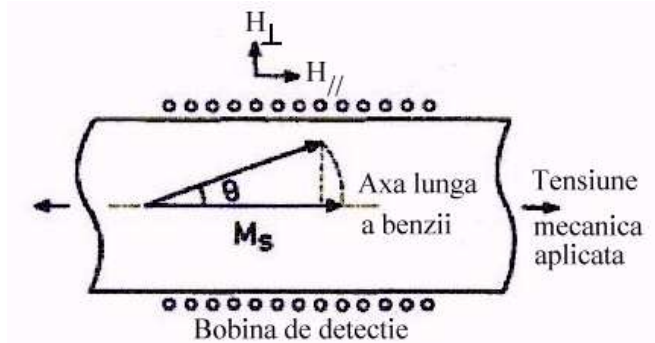


Fig.VI.2. Reprezentarea schematică a rotației vectorului magnetizare în planul benzii.

Dacă H_{\perp} este menținut constant și se aplică o tensiune mecanică exterioară σ , unghiul θ_{\max} scade și automat scade și valoarea lui e_{2f} . Această descreștere este compensată de modificarea valorii lui H_{\parallel} cu ΔH_{\parallel} . Rezultă că:

$$H_k = \Delta H_{II} \text{ și } \lambda_s = \frac{H_k M_s}{3\sigma} \quad (\text{VI.23})$$

unde e_{2f} reprezintă componenta armonică a doua din semnalul detectat de bobina de recepție.

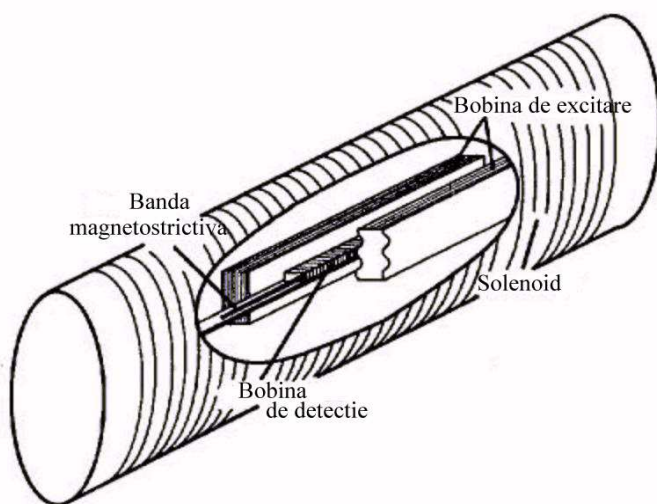


Fig.VI. 3. Sistemul de bobine utilizat la INCDFIT-IFT Iași pentru măsurarea magnetostricțiunii benzilor prin metoda SAMR.

Considerațiile de mai sus sunt aplicabile pentru măsurători ale constantei magnetostricțiunii de saturație a **benzilor magnetice**.

În cazul **firelor magnetice** apar unele deosebiri: firele prezintă anizotropie radială și circumferențială, astfel încât pentru măsurători precise direcția de magnetizare a probei trebuie să fie paralelă cu axa firului. În lipsa unei tensiuni mecanice externe, graficul extrapolat al funcției liniare $\frac{1}{\sqrt{e_{2f}}} = f(H_{II})$ trece prin origine pentru $H_{II} = 0$. Aceasta înseamnă că pe direcția circumferențială câmpul demagnetizant lipsește.

VI.2.2. Metode capacitive

Metodele se bazează pe modificarea capacității diverselor tipuri de condensatori în momentul în care una dintre armăturile acestora este supusă magnetizării sau este pusă în contact cu un material magnetic, care prin alungirea/contractia magnetostrictivă modifică poziția armăturii respective. Se poate determina astfel deplasarea magnetostrictivă precum și alungirea/contractia în funcție de câmpul aplicat.

În funcție de materialul magnetic studiat și de forma acestuia s-au imaginat mai multe moduri de utilizare a metodei. Modificările capacității condensatorului sunt urmărite cu ajutorul punților capacitive sau cu ajutorul oscilatoarelor LC. Sensibilitatea metodelor capacitive este mare, 10^{-10} , dar operarea la temperaturi ridicate nu este posibilă.

VI.2.2.1. Metoda capacitivă aplicată inelelor feromagnetice

Probele studiate în acest caz sunt materiale feromagnetice (Fe, Ni, Co sau aliaje ale acestora). Condensatorul în acest caz este unul cilindric, armătura exterioară fiind formată dintr-un material nemagnetic. În interiorul acestei armături este poziționat inelul (proba magnetică), care constituie cea de a doua armătură. Prin interiorul acestui condensator (prin probă) este trecut un conductor prin care trece un curent alternativ foarte mare (de ordinul sutelor de amperi, 50-60 Hz) care produce câmpul magnetic. Efectul magnetostrictiv conduce la modificarea razei inelului, modificându-se astfel capacitatea condensatorului. Această modificare este urmărită cu ajutorul unei punți capacitive care lucrează la aceste frecvențe (50-60 Hz) (Fig. 4). Analizând această modificare a capacității se obține în final deplasarea magnetostrictivă.

Constanta magnetostrictivă este dată de următoarea relație:

$$\lambda = \frac{\exp\left[\ln R - \left(\frac{C}{C + \Delta C}\right)(\ln R - \ln r)\right] - r}{r}, \quad (\text{VI.24})$$

unde R este raza interioară a armăturii exterioare, r este raza exterioară a armăturii interioare (a probei), C este capacitatea inițială a condensatorului, iar ΔC este variația capacității condensatorului datorată magnetostricțiunii.

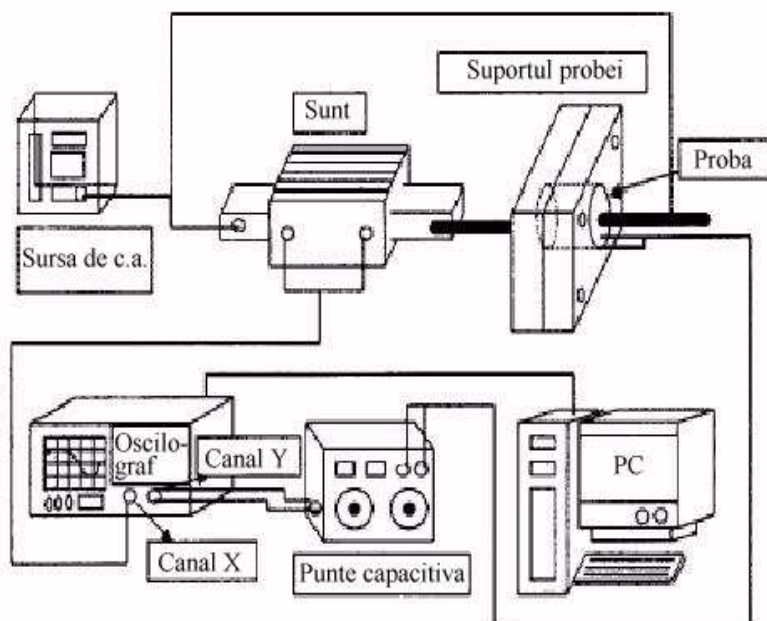


Fig.VI. 4. Instalația experimentală pentru măsurarea magnetostricțiunii probelor magnetice sub formă de inele prin metoda capacitivă.

VI.2.2.2. Metoda capacitivă aplicată benzilor magnetice sau tijelor magnetice subțiri

Probele pot fi sub formă de benzi sau tije subțiri (1) (Fig. VI.5). Condensatorul cilindric are armătura exterioară (12) fixată, iar cea interioară (11) este mobilă și prinsă de materialul magnetic care constituie proba. Asupra probei acționează un câmp magnetic pe direcție axială (verticală), iar efectul magnetostrictiv modifică dimensiunea probei, modificându-se astfel poziția armăturii mobile a condensatorului. Se modifică astfel capacitatea condensatorului, modificare urmărită cu ajutorul unei punți capacitivă și se determină $\lambda_{//}$ pe direcția câmpului magnetic aplicat. Sistemul de prindere al probei de tija de care este legată armătura condensatorului trebuie să fie foarte bine reglat, astfel încât orice modificare a dimensiunilor probei să fie transmisă armăturii.

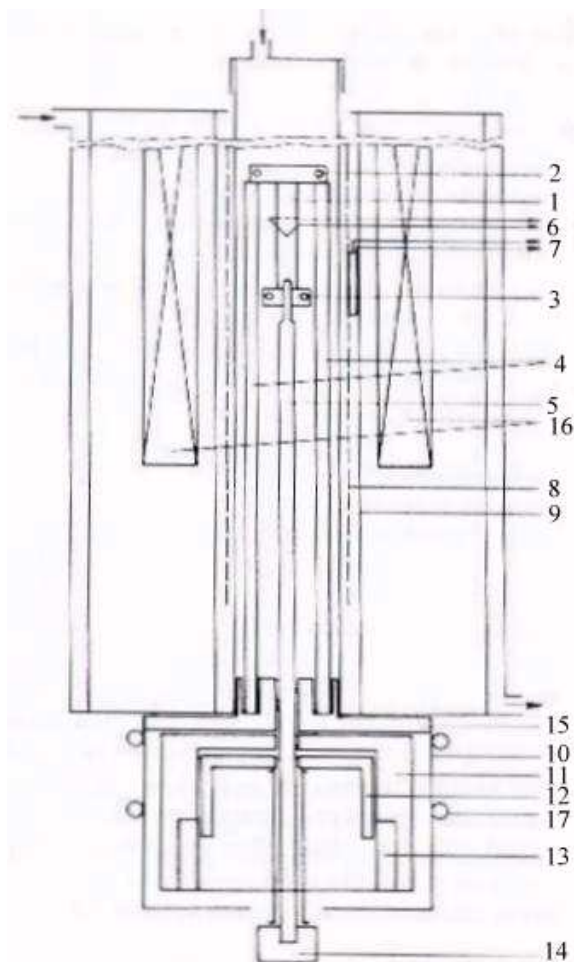


Fig.VI.5. Schema instalației experimentale pentru măsurarea magnetostricțiunii prin sistemul probă-condensator: 1 - proba; 2 - clemă de prindere superioară; 3 - clemă de prindere inferioară; 4 - bară de siliciu; 5 - termocuplu; 6 - rezistență de platină; 7 - folie de încălzire; 8 - scut de protecție din ceramică; 9 - scut de protecție electrostatic; 10 - izolator; 11 - armătura mobilă a condensatorului; 12 - armătura fixă a condensatorului; 13 - reglaj pentru fixarea poziției de zero; 14- flanșă; 15 - set de bobine pentru producerea câmpului magnetic; 16 - sistem de încălzire al condensatorului.

Constanta magnetostrictivă este în acest caz proporțională cu modificarea capacității condensatorului:

$$\lambda_{//} \approx \Delta C \quad (\text{VI.25})$$

VI.2.2.3. Metoda capacitivă "cantilever"

Metoda se folosește la *straturile subțiri magnetice* aplicate pe substraturi. Aceste straturi subțiri pot fi obținute prin depuneri de elemente magnetice pure (Fe, Ni, Co) sau prin depunerea unor compuși magnetici. Se utilizează un condensator plan format dintr-o armătură fixă și nemagnetică, iar cealaltă armătură este *cantileverul* (Fig. VI.6). Acesta este format dintr-un substrat cu proprietăți elastice bune, care este fixat la un capăt și pe care, pe o parte, este depus filmul magnetic. Aplicarea câmpului magnetic asupra cantileverului produce deflexia acestuia, astfel modificându-se capacitatea condensatorului. Această modificare poate fi urmărită în mai multe moduri, cu ajutorul punților capacitive sau ale unui oscilator LC. Se poate determina constanta magnetostrictivă prin măsurători paralele și perpendiculare pe direcția câmpului. De asemenea se poate determina semnul magnetostricțiunii în funcție de direcția și sensul în care are loc deflexia, precum și în funcție de cuplajul magnetoelastic. Modificările capacității condensatorului cantilever sunt urmărite cu ajutorul unui oscilator LC. Acesta își modifică frecvența de rezonanță la modificarea capacității condensatorului cantilever. Din variația Δf a frecvenței de rezonanță se obține variația ΔC a condensatorului cantilever care este proporțională cu deflexiile δ ale armăturii cantilever.

Sensibilitatea metodei este dată în prima fază de proprietățile substratului și de distanța inițială, d_0 , dintre armăturile condensatorului .

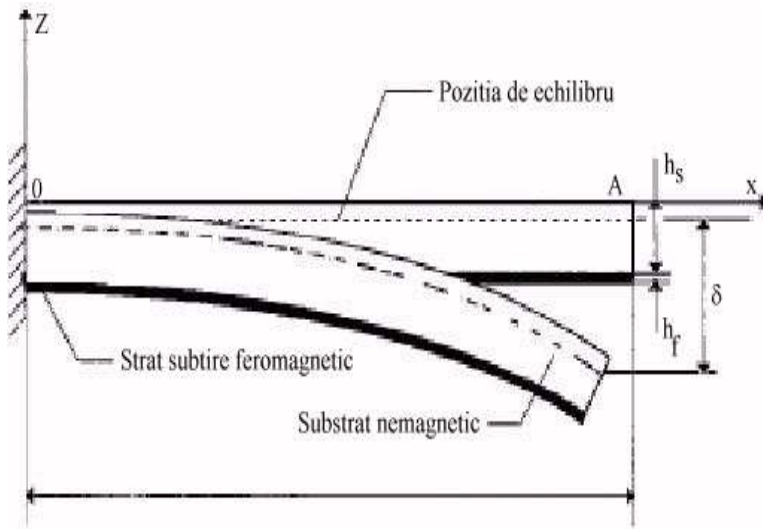


Fig. 6. Prezentarea schematică a metodei cantileverului.

Constanta magnetostrictivă este dată de relația:

$$\lambda_s = \frac{2}{3}(\lambda_{//} - \lambda_{\perp}) = -\frac{2}{9} \cdot \frac{\delta_{//} - \delta_{\perp}}{L^2} \cdot \frac{E_s \cdot h_s^2 \cdot (1 + \nu_f)}{E_f \cdot h_f (1 + \nu_s)}, \quad (26)$$

unde $\lambda_{//}$ și λ_{\perp} reprezintă magnetostricțiunea longitudinală respectiv transversală corespunzătoare deflecțiilor δ pe cele două direcții, E_s și E_f reprezintă modulele elastice ale substratului nemagnetic, respectiv stratului subțire depus, h_s și h_f reprezintă grosimile substratului respectiv stratului subțire, L este lungimea cantileverului, iar ν_s și ν_f reprezintă coeficienții Poisson pentru substrat respectiv stratul subțire depus.

VI.2.3. Metoda mărcilor tensometrice

Metoda are la bază modificarea rezistenței electrice a unui fir subțire datorită alungirii acestuia, alungire provocată de magnetostricțiunea probei peste care este aplicat firul (Fig.VI.7). **Proba**

magnetică poate fi o plachetă subțire dintr-un material magnetic. Se pot face măsurători atât în starea inițială a probei cât și după ce aceasta a fost tratată.

Marca tensometrică este formată dintr-un fir electric izolat care este aplicat șerpuit pe un material susținător. Acest fir prezintă o rezistență electrică inițială de ordinul sutelor de Ohmi. În funcție de proba folosită această rezistență poate avea diverse valori. Dimensiunile mărcilor sunt de asemenea diferite în funcție de aplicabilitate. Marca tensometrică se aplică apoi prin lipire sau cimentare pe suprafața probei.

Modificarea dimensiunilor probei magnetice supuse acțiunii câmpului magnetic exterior duce la alungirea firului producând în acest fel modificarea rezistenței acestuia. Această modificare poate fi urmărită tot cu ajutorul unei punți. Măsurătorile pot fi afectate de temperatura și de câmpul magnetic aplicat datorită efectului magnetorezistiv. De aceea este bine ca toate componentele punții să fie supuse aceluiași condiții de temperatură și câmp. De asemenea calitatea adezivului și proprietățile acestuia pot influența măsurătorile. Adezivul utilizat pentru lipirea mărcii nu trebuie să aibă în componență solvenți care să se evapore și nu trebuie să se contracte la întărire, astfel încât tensiunile reziduale să fie minime. De asemenea dacă adezivul este foarte rigid alungirea firului este împiedicată.

Prin această metodă se pot determina atât λ cât și λ_t . Variația rezistenței electrice a firului este urmărită cu ajutorul unei punți rezistive, iar deformarea probei este proporțională cu această variație a rezistenței. Există aparate care pot afișa direct alungirea $\frac{\delta l}{l}$ suferită de probă. Sensibilitatea metodei este de 10^{-6} însă oferă posibilitatea operării la temperaturi cuprinse între 4,2 și 500 K cu mențiunea că temperatura trebuie menținută constantă pe parcursul experimentului.

Constanta magnetostrictivă este dată de relația:

$$\lambda_s = \frac{2}{3}(\lambda_{\square} - \lambda_{\perp}) \quad (27)$$

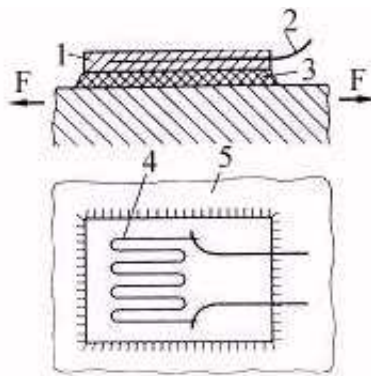


Fig.VI.7. Schema instalației experimentale utilizată pentru măsurarea magnetostricțiunii prin metoda sistemului marcă-probă: 1 - stratul susținător; 2 - contact electric; 3 - stratul adeziv; 4 - firul electric; 5 - proba.

VI.3. Materiale magnetostrictive

VI.3.1. Magnetostricțiunea compușilor intermetalici pământ rar-Fe

Deși fenomenul magnetostricțiunii este cunoscut de mai bine de un secol și jumătate, aplicațiile pe baza acestuia au apărut mult mai târziu, odată cu descoperirea în 1963 a magnetostricțiunii gigant ($\sim 1\%$) a Tb și Dy la temperaturi joase^[5]. Însă aceste materiale prezentau unele inconveniente. În primul rând, toate pământurile rare (PR) prezintă temperaturi Curie mai mici decât temperatura mediului ambiant ($25\text{--}30^\circ\text{C}$). Pentru a crește valorile temperaturii Curie, pământurile rare magnetostrictive ca Tb și Dy au fost aliate cu metale magnetice de tranziție (Ni, Fe și Co). Unii dintre acești compuși prezintă temperaturi Curie mult mai ridicate (până la 1000 K), însă magnetostricțiunea lor la 25°C are valori moderate. În anul 1971, s-a descoperit că compușii de tip Laves PRFe_2 (TbFe_2 , SmFe_2) prezintă magnetostricțiuni gigant (>1000 ppm) la temperatura mediului ambiant.

Deși valorile magnetostricțiunii sunt extrem de mari, anizotropiile magnetice ale acestor compuși sunt de asemenea foarte mari, ceea ce face ca magnetostricțiunile de saturație să se obțină pentru câmpuri magnetice externe extrem de mari (8 MA/m) (cu două ordine de mărime mai mari decât cele necesare pentru a se obține magnetostricțiunea de saturație a Ni sau Fe). S-a presupus atunci că magnetostricțiunea mare și anizotropia

magnetică mică sunt două mărimi antagonice și incompatibile. Însă studiile teoretice au arătat că dacă doi compuși pe bază de pământuri rare au anizotropii magnetice de semne opuse și magnetostricțiuni de același semn, atunci s-ar putea obține un material care să combine o magnetostricțiune gigant și anizotropie magnetică moderată. Acest material a fost descoperit de către A.E. Clark și *colab.* de la Naval Ordnance Laboratory, și avea în compoziție Tb și Dy ^[8]. Acest compus, care are compoziția nominală Tb_{0,3}Dy_{0,7}Fe₂, a fost numit Terfenol-D ("Ter" de la terbiu, "fe" de la fier, "nol" de la Naval Ordnance Laboratory și "D" de la dysprosiu). Terfenolul-D are însă și dezavantaje: este un material scump și sensibil la coroziune din cauza prezenței Tb și Dy, dar este și fragil din punct de vedere mecanic. De aceea, pentru unele aplicații se preferă utilizarea unor materiale compozite pe bază de Terfenol-D, care au proprietăți mecanice mult mai bune și prețuri de cost mult mai scăzute ^[9,10].

VI.3.2. Materiale amorfe magnetostrictive

Dacă în cazul actuatorilor, Terfenolul-D este cel mai utilizat material magnetostrictiv, în cazul senzorilor principalul rol îl joacă materialele metalice amorfe magnetostrictive. Cele mai bune materiale pentru senzori sunt cele care au coeficient de magnetostricțiune ridicat și care sunt capabile să convertească energia elastică în energie magnetică și vice-versa, cu o eficiență care se apropie de 100% prin minimizarea pierderilor de material². Această condiție favorizează materialele cu coeficient de cuplaj magnetomecanic mare și cu pierderi cât mai reduse.

În cazul senzorilor, un parametru important care trebuie optimizat este $\partial\lambda/\partial H$, sau magnetostrictivitatea, d_{33} , care caracterizează de asemenea sensibilitatea magnetizării materialului în prezența unei tensiuni mecanice aplicate. Dacă inițial s-a utilizat Ni magnetostrictiv (foarte vulnerabil la șocurile mecanice) în detectoarele de tip sonar, ulterior acesta a fost înlocuit cu ceramicile piezo-electrice. În anii '80 s-a obținut primul material metalic amorf cu caracteristici magnetoelastice excelente, Metglas^(R) 2605SC (Tabelul VI.3), acesta fiind un competitor foarte puternic pentru ceramicile piezo-electrice.

Tabelul VI.3. Proprietățile fizice ale benzilor metalice amorfe Metglas 2605SC ($\text{Fe}_{81}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{3,5}\text{C}_2$) tratate în câmp magnetic.

Proprietatea	Unități	Metglas 2605SC tratat în câmp
Densitatea (ρ)	Kg/m^3	7,32
Temperatura de cristalizare (T_x)	K	753
Coeficientul de dilatare termică liniară (α_T)	10^{-6}K^{-1}	5,9
Modulul lui Young (Y^H)	GPa	25
Modulul lui Young (Y^B)	GPa	200
Duritatea Vickers pentru o forță aplicată de 50g (H_v)	-	880
Limita elastică de curgere	MPa	700
Conductivitatea termică	$\text{W/m}\cdot\text{K}$	9
Rezistivitatea electrică (ρ_e)	$\mu\Omega\cdot\text{m}$	1,35
Temperatura Curie (T_C)	K	643
Polarizația magnetică ($M_s = \mu_0 M_s$)	T	1,35 ($H = 80 \text{ A/m}$) 1,61 (saturație)
Permeabilitatea relativă inițială (μ_{33}^T / μ_0)	-	20.000 (80.000 la $\sigma_{zz} = 1\text{MPa}$)
Permeabilitatea maximă relativă (μ^{\max})	-	300.000
Coeficientul de magnetostricțiune (λ_s)	10^{-6}	30
Coeficientul de cuplaj magnetomecanic (k_{33}^{\max})	-	0.97 ($H = 50 \text{ A/m}$)
Magnetostrictivitatea statică (d_{33}^{\max})	Nm/A	1.000

Magnetostrictivitatea $\partial\lambda/\partial H$ poate fi crescută prin tratarea materialului. Tratamentele au rolul de a reduce tensiunile interne induse în procesul de preparare a benzilor metalice amorfe prin răcire rapidă din topitură pe disc metalic în rotație, și de a crește permeabilitatea magnetică inițială, fără a modifica semnificativ magnetostricțiunea de saturație, λ_s . În cazul materialelor metalice amorfe, tratamentul la temperaturi sub temperatura de cristalizare, T_x , induce relaxarea structurală și modifică nesemnificativ λ_s , în timp ce tratamentele peste temperatura de cristalizare modifică puternic λ_s datorită modificării ordinii atomice locale.

Efectul magnetoelastic invers stă la baza principiului de funcționare a numeroase tipuri de senzori pe bază de materiale metalice amorfe: senzori de forță, senzori de torsiune, senzori de presiune. Geometria acestor senzori poate varia în multiple moduri, dar principiul de lucru este același: o bobină de detecție măsoară variația fluxului magnetic generată de modificările induse de tensiunea mecanică aplicată asupra benzilor metalice amorfe saturate magnetic.

Efectul magnetostrictiv direct poate fi de asemenea utilizat în funcționarea senzorilor de câmp, întrucât datorită caracteristicilor magnetice speciale ale materialelor metalice amorfe se pot detecta câmpuri magnetice de valori foarte mici. Sensibilitatea unor astfel de dispozitive poate ajunge până la detecția câmpurilor magnetice de ordinul pT.

VI.3.3. Feritele magnetostrictive

Feritele sunt materiale ferimagnetice, care se clasifică în două grupe: ferite moi și ferite dure. Feritele moi prezintă permeabilitate magnetică mare, coercitivități reduse și rezistivități electrice ridicate, proprietăți care le fac utilizabile în aplicațiile la frecvențe înalte deși magnetizația lor de saturație este destul de redusă (0,30-0,50 MA/m). Feritele moi au în general structuri cubice de tip spinel sau garnet. Feritele dure ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ sau $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) sunt materiale puternic anizotrope cu structuri hexagonale.

Feritele spinelice au în general formula chimică $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, unde M poate fi Ni, Fe, Co, Ti, Cr, Mn, Cu sau Zn. Celula unitate a unei ferite de tip $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ conține 56 de atomi din care 32 de atomi de oxigen, 8 atomi bivalenți de tip M^{2+} și 13 atomi trivalenți de Fe^{3+} . Atomii de oxigen formează o structură compactă de tip cub cu fete centrate (cfc) în care ionii metalici pot ocupa 2 tipuri de poziții interstițiale: poziții tetraedrale

(de tip A) și poziții octaedrale (de tip B). Ionii care ocupa pozițiile tetraedrale au ca vecini 4 atomi de oxigen situați în vârfurile unui tetraedru, iar cei care ocupa pozițiile octaedrale au ca vecini 6 atomi de oxigen așezați în vârfurile unui octaedru. În celula elementară se găsesc 32 de poziții octaedrice și 64 de poziții tetraedrice, din care doar 16, respectiv 8 sunt ocupate de ioni metalici.

Într-un spinel normal, ionii M^{2+} ocupă locurile (A) și Fe^{3+} ocupă locurile (B). Modul de repartizare al ionilor substituenți între pozițiile tetraedrice și octaedrice ale rețelei cristaline tip spinel, se datorează unor factori precum:

- *raza ionică*: pozițiile tetraedrice au dimensiuni mai mici ($0,297\text{\AA}$) decât pozițiile octaedrice ($0,546\text{\AA}$), deci ionii cu raze mai mici vor fi acceptați preferențial în pozițiile tetraedrice;

- *sarcina cationului*: creșterea sarcinii cationului, ca și creșterea razei, măresc tendința acestuia de a ocupa pozițiile octaedrice;

- *configurația electronică a cationilor*: unii ioni cu stratul electronic $(n-1)d$ complet (de ex. Zn^{2+} , Cd^{2+}) preferă o coordonare tetraedrică; alți ioni (Ni^{2+} , Cr^{3+}) preferă interstițiile octaedrice, deoarece orbitalii din tripletul $3d$ au o energie mai scăzută decât orbitalii din dublet.

Prin urmare, explicarea tendinței cationilor de a ocupa anumite poziții în rețeaua cristalină spinelică este posibilă numai dacă se iau în considerare atât efectele coulombiene cât și influența câmpului pentru fiecare caz concret în parte.

Existența unui cation trivalent în poziții A induce apariția corespunzătoare a unor vacanțe cationice, sau apariția unor ioni de hidrogen în rețea (cazul $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ^[17,18].

Deoarece activitatea catalitică a compușilor cu structură de spinel depinde crucial de distribuția cationilor între centrii tetraedrici și respectiv octaedrici, o întrebare de bază și interesantă este ce valență și ce coordonare sunt importante pentru activitatea catalitică și respectiv pentru selectivitate? O asemenea problemă poate fi studiată prin substituția unor elemente active catalitic, cum ar fi ioni ai metalelor tranziționale (ex. Mn sau Co) cu ioni inactivi (ex Al sau Zn) pentru o anumită reacție ^[17]. Folosind un asemenea procedeu, s-a tras concluzia că ionii aflați în centrii coordinați tetraedric (centri A) sunt sau inactivi sau contribuie foarte puțin la activitatea generală pentru reducerea nitrobenzenului ^[17]. Concluzii similare au fost obținute anterior pentru reacții de oxidare ^[19]. Faptul că centrii tetraedrici nu sunt activi poate să fie legat de tăria mai mare a

legăturii metal-oxigen în acest caz, datorită valenței mai mici și a numărului de coordinare mai mic. O altă posibilitate care ar explica aceste rezultate ar fi că centrii tetraedrice sunt mai puțin accesibile la suprafață, având în vedere că anumite fețe cristalografice (B(111) și D(110) expun numai centrii octaedrice¹⁷ (Fig.VI.8).

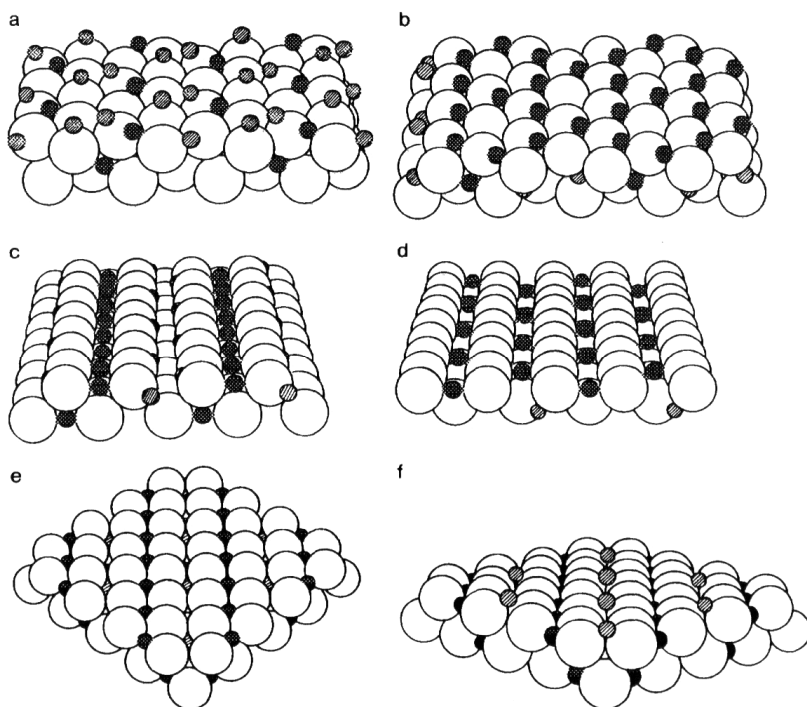


Fig.VI.8. Planele cristalografice ale structurii spinelului normal: (a) (111) A, (b) (111)B, (c) (110) C, (d) (110) D, (e) (100) E, (f) (100) F. Sferele goale reprezintă anionii de oxigen, sferele pline cationii coordinați octaedric și sferele hașurate cationii coordinați tetraedric în structura spinelului normal

Acest lucru a fost sugerat atât teoretic²⁰ (pentru a explica activitatea oxidului de cobalt în dehidrogenarea butenei la butadiena), cât și experimental¹⁹. Într-adevăr, prin investigarea adsorbției NO și respectiv a CO pe compuși cu structură spinelică în care ionul de cobalt se află în subrețeaua tetraedrică (CoAl_2O_4), respectiv octaedrică (ZnCo_2O_4), ca și în ambele poziții (Co_3O_4) s-a ajuns la concluzia că lipsa de activitate în

primul caz se datorează în principal faptului că ionul de cobalt se află în coordinare tetraedrică.

Unele complicații pot apare atunci când se studiază spinelii cu proprietăți catalitice datorită posibilității redistribuirii cationilor între centrii octaedrice și tetraedrice. Spinelii pot prezenta o așa numită inversare (spinel invers), sau alternativ, un transfer oxidativ, adică cationii, care în cazul ideal al unui spinel normal se găsesc într-o singură subrețea (adică sau în cea tetraedrică sau în cea octaedrică), pot migra către alți centri.

Gradul de inversie depinde de condițiile de preparare ale feritei, în particular de viteza de răcire după sinterizare. Feritele spinelice sunt în general ne-stoichiometrice, lucru care joacă un rol predominant în proprietățile magnetice ale acestora, cum ar fi anizotropia magnetică, magnetostricțiunea și chiar temperatura Curie^{12,13}.

Considerând toate aceste observații, se poate trage concluzia că factorul de cuplaj magnetoelastic în cazul feritelor nu este o noțiune foarte simplă, acesta depinzând puternic de un număr de factori cum ar fi starea electronică a materialului, ordonarea cristalografică, stoechiometria, raportul de inversie.

Cercetările recente sunt concentrate în vederea obținerii unor materiale magnetostrictive oxidice care să prezinte tensiuni magnetostrictive mai mari la intensități ale câmpului magnetic mai mici. Avantajele utilizării unui material magnetic pe baza de oxizi sunt acelea ca vor fi mult mai ieftini decât aliajele comerciale și că pot preveni generarea de curenți turbionari, datorită rezistivității ridicate. Între aceste materiale, ferita de cobalt, CoFe_2O_4 , se remarcă prin valoarea cea mai ridicată a magnetostricțiunii la temperatura camerei, față de ceilalți oxizi magnetici.

Ferita de cobalt¹⁴ prezintă structura unui spinel invers:



unde parantezele rotunde indică ioni aflați în poziții tetraedrice, iar parantezele drepte ioni aflați în poziții octaedrice.

Spinelii simpli, cum este și ferita de cobalt, permit formarea seriilor de soluții solide. Avantajul major al formării soluțiilor solide constă în faptul că proprietățile lor fizice pot varia în mod continuu în funcție de compoziție. Formarea soluțiilor solide de spineli implica substituția

cationului divalent cu un alt ion divalent, sau cu o combinație de cationi care să asigure neutralitatea electrică a compusului.

Obținerea unor compoziții omogene în practica producerii feritelor este dificilă. Spinelii obținuți pot fi neuniformi și conțin impurități, care le modifică proprietățile. Cea mai generală și mai economică metodă de obținere a feritelor este metoda sinterizării, în urma căreia rezultă materiale policristaline poroase, cu imperfecțiuni structurale și anizotropii magnetocristaline mari. Porozitatea este puternic influențată atât de dimensiunea pulberilor care urmează a fi sinterizate cât și de temperatura de sinterizare. În ultimii ani au fost dezvoltate noi metode de preparare a feritelor, cum ar fi coprecipitarea¹⁵ și metoda sol-gel¹⁶, metode care permit obținerea de pulberi foarte fine de ferită, și care ulterior prin presare izostatică la temperatură cresc densitatea de sinterizare.

Pentru exemplificare, în Fig VI.9 sunt prezentate curbele de magnetostrictiune a două eșantioane de CoFe_2O_4 sinterizate la 1250°C timp de 5 ore în aer. Diferența între cele două eșantioane este că una dintre probe este obținută din pulberi preparate prin metoda ceramică clasică (P1) iar celălalt eșantion este obținut din pulberi preparate prin combustie (P2). În proba obținută prin metoda ceramică clasică există o mică cantitate de hematita, porozitatea probei este cu aproximativ 22% mai mare decât porozitatea probei compusă din pulberi obținute prin combustie.

În cazul probei P2 se poate observa o scădere a valorii maxime a alungirii relative cu aproximativ 26% față de valoarea maximă a alungirii relative a probei P1, însă magnetostrictivitatea și în consecință răspunsul materialului la câmpul magnetic extern aplicat, se îmbunătățește semnificativ.

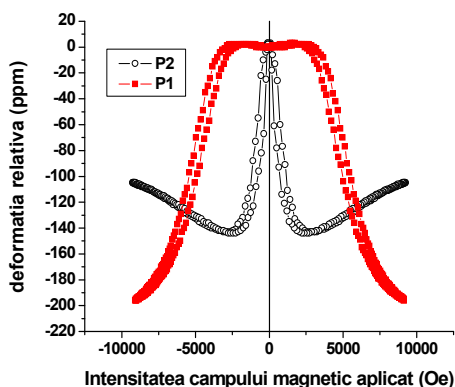


Fig. VI.9. Curbele de magnetostricțiune a două probe de CoFe_2O_4 sinterizate din pulberi obținute prin ceramică clasică și prin comustie

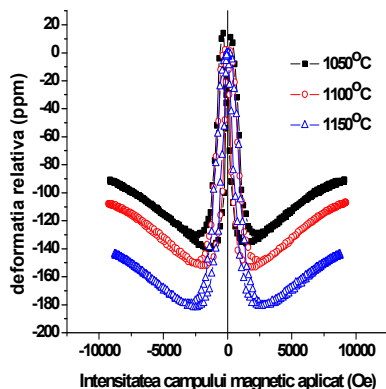


Fig. VI.10. Curbele de magnetostricțiune a unor probe de CoFe_2O_4 sinterizate la diverse temperaturi de sinterizare

În Fig. VI.10 este prezentată influența temperaturii de sinterizare asupra curbelor de magnetostricțiune a unor eșantioane de CoFe_2O_4 obținute prin sinterizarea pulberilor obținute prin coprecipitare. Creșterea temperaturii de sinterizare duce la scăderea porozității și la creșterea valorii deformației relative maxime. Deoarece fenomenul de magnetostricțiune este corelat cu anizotropia magnetocristalină, în Tabelul VI.4 sunt prezentate valorile câmpului coercitiv (H_c), a magnetizației maxime (M_{\max}) și remanente (M_r).

Se poate observa că valorile magnetizației maxime nu variază semnificativ odată cu creșterea temperaturii de sinterizare. Acest lucru indică faptul că în acest domeniu de temperaturi de sinterizare distribuția ionilor de Co și de Fe între cele două subrețele nu este influențată de temperatura de sinterizare. În schimb valorile câmpului coercitiv scad în mod semnificativ cu creșterea temperaturii de sinterizare ceea ce indică o scădere a anizotropiei eșantioanelor. Scăderea anizotropiei favorizează deplasarea domeniilor magnetice și în consecință coeficientul de magnetostricțiune se îmbunătățește iar histerezisul magnetomecanic scade.

Tabelul VI.4. Proprietățile magnetice ale a unor probe de CoFe_2O_4 sinterizate la diverse temperaturi de sinterizare

Temperatura de sinterizare ($^{\circ}\text{C}$)	M_{max} (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
1050 $^{\circ}\text{C}$	81	34	235
1100 $^{\circ}\text{C}$	83	16	157
1150 $^{\circ}\text{C}$	84	17	101

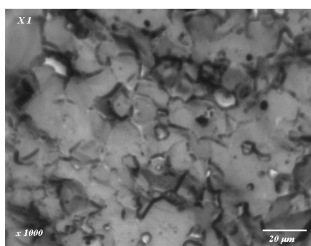
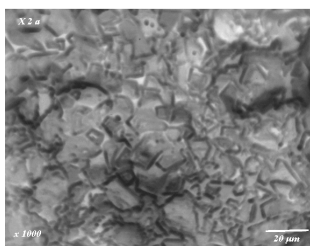
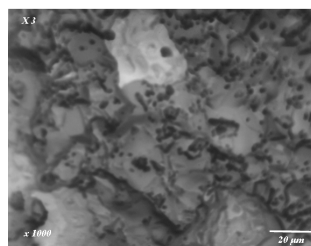
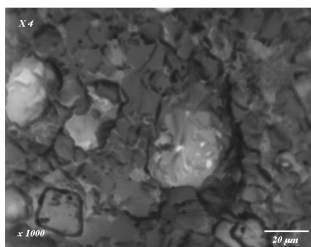
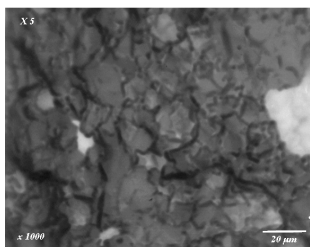
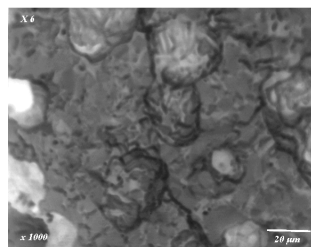
Adăugarea de ioni tetravalenți influențează puternic proprietățile electrice și magnetice ale feritelor de cobalt ^[21-24]. Adăugarea ionilor de siliciu a determinat scăderea temperaturii Curie a feritelor.

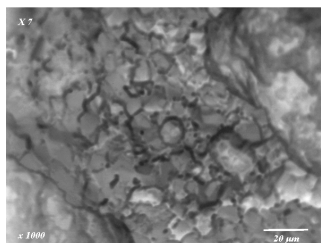
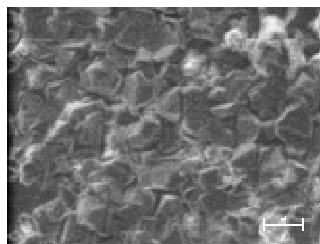
Este cunoscut faptul că temperatura Curie a feritelor magnetostrictive utilizate ca materiale de producere a senzorilor de forță și presiune, în aplicații practice, ar trebui să fie apropiată de temperatura de funcționare a senzorului, deoarece în aceste condiții efectul magnetomecanic este maxim. Din literatură este știut că o dată cu creșterea temperaturii de sinterizarea scade semnificativ temperatura Curie (de la 500 $^{\circ}\text{C}$ la 450 $^{\circ}\text{C}$ în studiile lui Jiles). Această scădere atrage scăderea temperaturii histerezisului magnetomecanic. Într-un articol recent Jiles și colaboratorii²⁵ discută influența pe care doparea cu mangan o are asupra proprietăților magnetice ale feritelor de cobalt și asupra temperaturii Curie. Scădere drastică a temperaturii Curie prin substituirea Fe cu ionii de Mn sugerează că feritele de cobalt substituite cu mangan sunt materiale ce pot fi utilizate în realizarea de senzori de forță, presiune sau torsiune. Pentru a înțelege fenomenele Snyder²⁶ a întreprins un studiu complex cu ajutorul spectroscopiei Mössbauer a unei serii de pulberi de ferită de cobalt dopată cu Mn cu compoziția chimică $\text{CoFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ în care x varia de la 0.0 la 0.8. Spectrele indicau structura spinelică cu ioni de fier în pozițiile A (tetraedrale) și B (octaedrale). Creșterea concentrației de mangan producea despicarea liniei hiperfine a nucleelor de Fe. Studiile au demonstrat că diferențele în procesul de sinterizare și tratamentele termice pot afecta omogenitatea compozițională. Prezența

fazelor secundare afectează ocuparea pozițiilor A și B de către ionii de Co și Fe care afectează tăria interacțiunilor de schimb și în consecință proprietățile magnetice.

În studiul întreprins de noi, influența substituenților și a tratamentelor termice, asupra coeficienților de magnetostricțiune a fost studiată pe o serie de eșantioane cu compoziția $\text{CoMe}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, cu $\text{Me}=\text{Mn}$, Si unde x variază de la 0,1 la 0,6 în pași de 0,1, fabricate prin metoda ceramică clasică. Probele au fost sinterizate la 1250 °C pentru 4 ore apoi răcite în aer până la temperatura camerei prin închiderea alimentării electrice și păstrarea eșantioanelor în incinta închisă.

Analiza difractogramelor au confirmat prezența fazei spinelice și a unor faze reziduale. Imaginile de microstructură a eșantioanelor au fost obținute prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și sunt prezentate în Fig.VI.11a-g.

a) $x = 0$ b) $x = 0,1$ c) $x = 0,2$ d) $x = 0,3$ e) $x = 0,4$ f) $x = 0,5$

g) $x = 0,6$ h) $x = 0,6$ **Fig.VI.11.** Micro grafiile eşantioanelor $\text{CoSi}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

a) – g) în fractură h) pe suprafață

Microscopiile prezintă o imagine diferită pentru fractură și pe suprafață. Pe suprafață microstructura pare uniformă. Aceasta este justificată de procesul de sinterizare care induce la suprafață o structură de particulă uniformă. Proba nedopată $x = 0$ are o structură bine împachetată cu dimensiuni de particulă variind de la câțiva microni până la 10 microni. Pentru primul nivel de substituție cu siliciu structura cristalină este neuniformă cu punți și pori intergranulari. Creșterea nivelului de substituție favorizează o structură uniformă. Dimensiunile medii de particule pentru eşantioanele cu nivele de substituție cuprins între $x = 0,2$ și $x = 0,4$ sunt distribuite între 2 și 5 microni. Eşantionul cu $x = 0,5$ are o structura tranzitorie similară cu microstructura probei cu nivel de substituție $x = 0,1$ dar dimensiunile medii de particulă înghețate între punți și segregări sunt distribuite în domeniul îngust 1 și 2 microni. Eşantionul cu formula chimică $\text{CoSi}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_4$ are pe suprafață o structură foarte uniformă comparabilă cu cea a feritei nedopate cu formula chimică CoFe_2O_4 . Diferența dintre aceste două microstructuri este dimensiunea medie de particulă, de patru ori mai mare pentru ferita nesubstituită. În fractură eşantioanele au structuri neuniforme: punți, pori inter și intra granulari, segregări și faze amorse.

Imaginile demonstrează influența substituțiilor și a parametrilor procesului de sinterizare, asupra microstructurii și drept consecință asupra proprietăților electrice și magnetice în conformitate cu observațiile făcute de Paulsen în studiul său²⁴ care rafina în mai multe etape procesul de sinterizare.

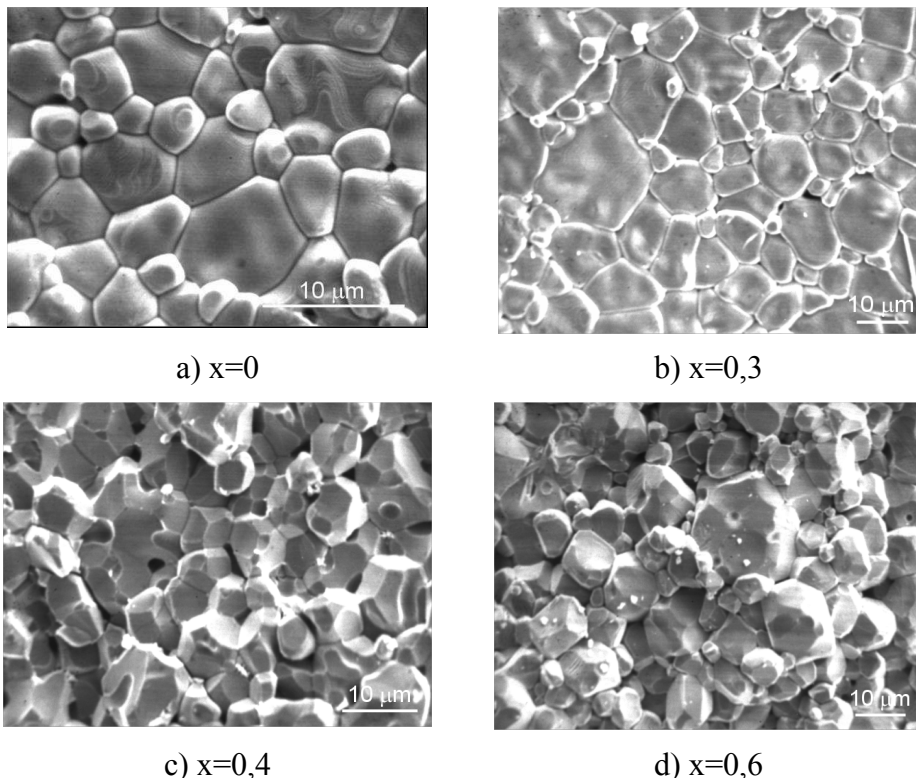


Fig. VI.12. Microstructurile eșantioanelor $\text{CoMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ în fractură

Pentru nivele de substituție scăzute procesul de densificare este îmbunătățit. Crescând nivelul de substituție până la 0,3 % (procente masice) ionii de Mn favorizează creșterea grăunților care evoluează de la suprafețe sferice netede la cristalite polifațetă. Peste aceste concentrații s-a observat descreșterea dimensiunilor medii de particulă și creșterea densității porilor intergranulari ceea ce sugerează o întârziere în procesul de densificare. Aceste rezultate sunt confirmate de analiza microstructurii prin microscopie electronică de baleiaj. Micrografiile sunt prezentate în Fig. VI.12 a-d.

Analiza spectrelor XRD pentru eșantioanele cu substituții de Si au demonstrat prezența structurii spinelice pentru toate nivele de substituție, confirmând „dizolvarea” siliciului în rețeaua cristalină a feritei. Pentru câteva concentrații de siliciu, în mod deosebit pentru concentrații mari se observă și prezența unor faze suplimentare sau faze reziduale.

În cazul eşantioanelor dopate cu Mn s-a constatat prin analiză XRD formarea fazei spinelice pentru toate nivelurile de substituție ceea ce demonstrează nivelul crescut de cristalinitate al feritelor. În cazul probei cu $x = 0,3$ s-a observat prezența unor faze reziduale de Fe_2O_3 și MnO_2 .

Valorile constantei de rețea calculate din datele XRD cu o precizie de $\pm 0.002 \text{ \AA}$ pentru diverse niveluri de substituție pentru cele două serii de eşantioane sunt rezumate în Tabelele 5 și 6. Pentru creșteri mici ale nivelului de substituție cu Si parametrul de rețea crește lent și apoi descrește cu creșterea nivelului de substituție a lui x de la 0,3 la 0,6 în foarte bună concordanță cu datele prezentate de Shinde și alții în articolele lor [26]. Descreșterea constantei de rețea poate fi interpretată ca rezultat al substituției ionilor de Fe de către ionii de Si (cu rază ionică mai mică). Au fost analizate rapoartele intensității vârfurilor de difracție 220 și 222 reprezentative pentru ocuparea pozițiilor A- și B-, pentru a estima preferințele ionilor Si. Preferința ionilor de Si pentru pozițiile A- crește până la $x = 0.2$ după care crește tendința de ocupare a pozițiilor B-. Creșterea nivelului de substituție a ionilor de Fe de către ionii de Si conduce la descreșterea densității și la creșterea porozității. Această observație este în concordanță cu analiza de structură făcută prin microscopie electronică (neuniformități, creștere deficientă a cristalitelor).

Tabelul VI.5. Constanta de rețea, Densitatea, Porozitatea și Temperatura Curie a eşantioanelor $\text{Co Si}_x \text{Fe}_{2-x} \text{O}_4$

Eşantionul	$a \text{ (\AA)}$	$d(\text{g/cm}^3)$	$P(\%)$	$T_c \text{ (}^\circ\text{C)}$
$\text{Co Fe}_2 \text{O}_4$	8.408	4.66	0.11	530
$\text{Co Si}_{0.1} \text{Fe}_{1.9} \text{O}_4$	8.412	4.15	0.19	517
$\text{Co Si}_{0.2} \text{Fe}_{1.8} \text{O}_4$	8.408	3.73	0.27	472
$\text{Co Si}_{0.3} \text{Fe}_{1.7} \text{O}_4$	8.407	3.59	0.29	471
$\text{Co Si}_{0.4} \text{Fe}_{1.6} \text{O}_4$	8.405	3.30	0.34	452
$\text{Co Si}_{0.5} \text{Fe}_{1.5} \text{O}_4$	8.404	3.05	0.38	420
$\text{Co Si}_{0.4} \text{Fe}_{1.4} \text{O}_4$	8.391	3.04	0.38	396

Tabelul VI.6. Constanta de rețea, Densitatea, Porozitatea și Temperatura Curie a eșantioanelor $\text{Co Si}_x \text{Fe}_{2-x} \text{O}_4$

Eșantionul	a (Å)	d(g/cm ³)	P(%)	T _C (°C)
Co Fe ₂ O ₄	8.397	4.82	0.10	525
Co Mn _{0.2} Fe _{1.8} O ₄	8.404	4.67	0.12	495
Co Mn _{0.3} Fe _{1.7} O ₄	8.398	4.62	0.14	480
Co Mn _{0.4} Fe _{1.6} O ₄	8.396	4.59	0.15	418
Co Mn _{0.6} Fe _{1.4} O ₄	8.394	4.43	0.18	355

Măsurările de temperatură Curie sunt rezumate de asemenea în Tabelele VI.5 și VI.6. Se constată o descreștere gradată a temperaturii Curie pe măsură ce concentrația de siliciu respectiv Mn crește. Se observă că temperatura Curie ar putea fi deplasată de la valori mari la valori mici prin controlul nivelurilor de substituție. Rata de descreștere a temperaturii Curie cu creșterea nivelului de substituție este mai mică în cazul nostru decât rata raportată de Shinde și Jadhav²³ și mai mare decât cea determinată de Paulsen²⁶. Acest lucru se explică prin faptul că rutele de preparare au fost diferite în aceste trei investigații. Procesele termice diferite afectează transformările de fază și procentul de fază reziduală, omogenitatea structurală și proprietățile electrice. Anizotropia indusă în procesul de sinterizare modifică și temperaturile Curie raportate în cele trei studii.

Proprietățile magnetice pentru probele în stare pulverulentă și masivă au fost determinate la temperatura camerei. Curbele de histerezis sunt prezentate în Fig. VI.13 și VI.14 și mărimile caracteristice sunt rezumate în Tabelele VI.7 și VI.8.

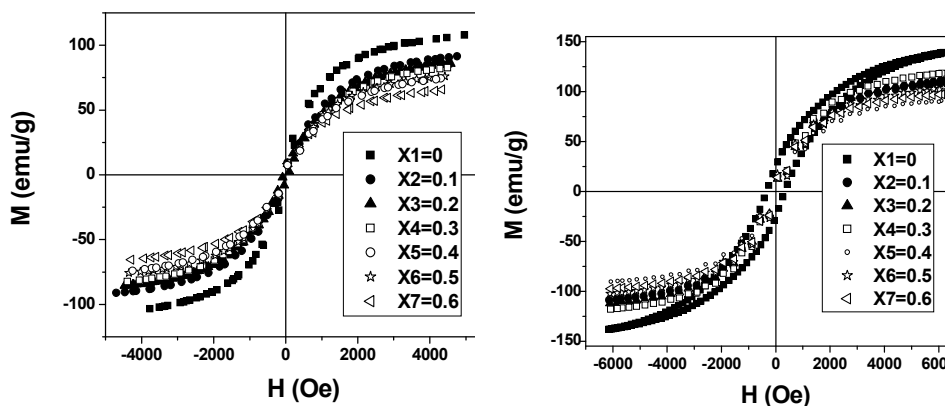


Fig. VI.13. Magnetizația specifică a eșantioanelor $\text{Co Si}_x \text{Fe}_{2-x} \text{O}_4$
a) masiv; b) pudre

Ca dovadă a influenței tratamentelor termice proprietățile eșantioanelor în stare de pulbere și masivi sunt diferite. Magnetizația de saturație a feritelor de cobalt substituite cu siliciu descrește monoton cu creșterea nivelului de substituție. Din potrivă, câmpul coercitiv crește la creșterea nivelului de substituție. Comportamentul poate fi justificat de creșterea porozității și apariția punților amorse și segregățiilor la limita cristalitelor.

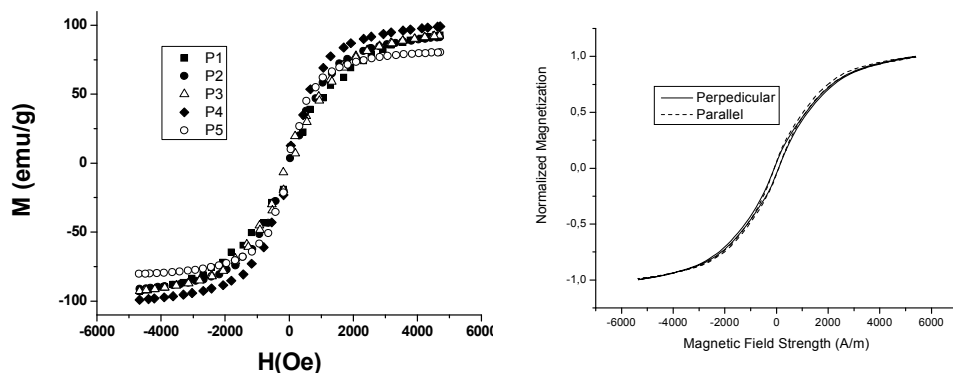


Fig. VI.14. Ciclurile de histerezis pentru eșantioanele $\text{CoMn}_x \text{Fe}_{2-x} \text{O}_4$
a) masivi; b) curbe normalizate prelevate cu câmpul magnetic aplicat
în direcția și perpendicular pe direcția de presare

Tabelul VI.7. Magnetizația de saturație și remanentă, câmpul coercitiv pentru eșantioanele $\text{Co Si}_x \text{Fe}_{2-x} \text{O}_4$

Eșantioane	Masivi			Pudre		
	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
$\text{Co Fe}_2 \text{O}_4$	107	7,6	58	138	24,2	334
$\text{Co Si}_{0.1} \text{Fe}_{1.9} \text{O}_4$	91	5,0	60	108	10.1	154
$\text{Co Si}_{0.2} \text{Fe}_{1.8} \text{O}_4$	85	4,6	63	112	8.2	125
$\text{Co Si}_{0.3} \text{Fe}_{1.7} \text{O}_4$	82	4,3	62	118	9.4	129
$\text{Co Si}_{0.4} \text{Fe}_{1.6} \text{O}_4$	76	4,3	64	91	9.0	160
$\text{Co Si}_{0.5} \text{Fe}_{1.5} \text{O}_4$	75	4,3	71	103	13,1	194
$\text{Co Si}_{0.4} \text{Fe}_{1.4} \text{O}_4$	65	4,1	75	97	9.4	134

Tabelul VI.8. Magnetizația de saturație și remanentă, câmpul coercitiv pentru eșantioanele $\text{Co Mn}_x \text{Fe}_{2-x} \text{O}_4$

Eșantioane	Masivi		
	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
$\text{Co Fe}_2 \text{O}_4$	93	80	109
$\text{Co Mn}_{0.2} \text{Fe}_{1.8} \text{O}_4$	102	54	63
$\text{Co Mn}_{0.3} \text{Fe}_{1.7} \text{O}_4$	96	86	108
$\text{Co Mn}_{0.4} \text{Fe}_{1.6} \text{O}_4$	95	75	68
$\text{Co Mn}_{0.6} \text{Fe}_{1.4} \text{O}_4$	77	47	45

Variația magnetizației de saturație, M_s , depinde de distribuția cationilor în rețeaua spinelică. În ciuda descreșterii temperaturii Curie și a tăriei interacțiunilor de schimb valorile magnetizației pentru eșantioanele cu $x=0,2$ și $x=0,3$ au valori ridicate. Creșterea nivelului de dopare duce la descreșterea interacțiunilor de schimb și ca rezultat la o valoare mai

scăzută a interacțiunilor de schimb, în consecință o valoare mai mică a magnetizației de saturație este de așteptat. Analize chimice și Mössbauer suplimentare ar putea ajuta la determinarea valenței și pozițiilor ocupate de ioni de Mn.

Determinare momentelor magnetice și magnetostricțiunii a fost făcută la temperatura camerei pe probele sinterizate. Magnetizația de saturație nu depinde de direcția câmpului magnetic aplicat în raport cu direcția de presare. Măsurătorile au demonstrat că în procesul de sinterizare nu sunt induse anizotropii. Pentru seria noastră de eșantioane coeficienții de magnetostricțiune descresc monoton cu creșterea nivelului de substituție. Valorile sunt mai mici decât cele raportate în articolul lui Paulsen²⁴. O posibilă explicație a acestor diferențe este desfășurarea procesului de sinterizare la o temperatură mai mică decât cea din studiul lui Paulsen.

Rezultatul măsurărilor de magnetostricțiune sunt prezentate în Fig. VI.15 și VI.16.

În cazul substituțiilor cu Si s-a observat că eșantioanele cu niveluri de substituție mici au coeficienți de magnetostricțiune mai mari decât eșantioanele cu niveluri de substituție mari, dar mai mici decât feritele nesubstituie. Creșterea nivelului de substituție reduce magnetostricțiunea. Coeficienții de magnetostricțiune au valori comparabile cu cele raportate de alți cercetători pentru ferite substituie cu Si²³. În cazul feritelor dopate cu Mn se constată valori duble ale coeficienților de magnetostricțiune la niveluri de dopare mici. Se poate aprecia că proba cu $x = 0,3$ prezintă un coeficient apropiat de al feritei nesubstituie și se poate conta pe o temperatură Curie cu 45 °C mai mică.

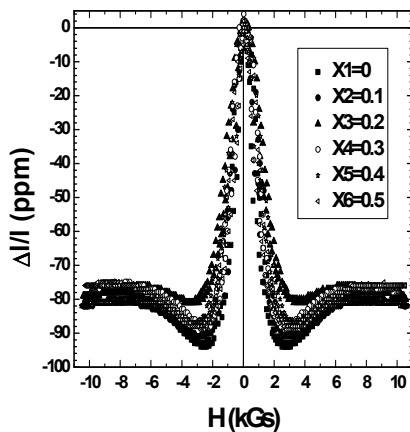


Fig. VI.15. Magnetostrictiunea eşantioanelor $\text{Co Si}_x \text{Fe}_{2-x} \text{O}_4$

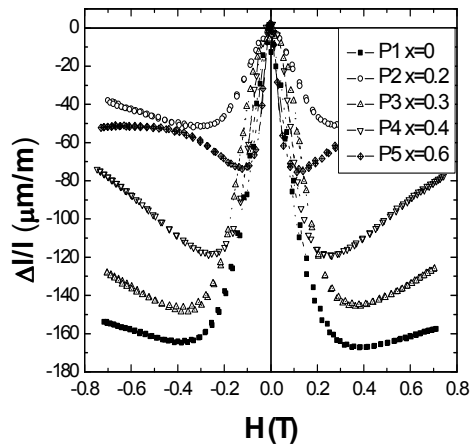


Fig. VI.16. Magnetostrictiunea eşantioanelor $\text{Co Mn}_x \text{Fe}_{2-x} \text{O}_4$

VI.3.4. Materiale compozite magnetostrictive

Multe dintre tehnologiile din ziua de azi necesită materiale cu diferite combinații de proprietăți, combinații care nu pot fi obținute în cazul aliajelor metalice, ceramicilor sau polimerilor. Un exemplu ar fi un material cu densitate scăzută, rezistență mecanică ridicată, duritate mecanică mare și rezistență mare la impact. Astfel de cerințe pot fi îndeplinite în cele mai multe cazuri de către materialele compozite, care se obțin prin combinarea a cel puțin două materiale cu comportare „normală”.

După cum s-a observat din considerațiile anterioare, atât Terfenolul-D cât și feritele au magnetostrictiuni mari, însă proprietățile mecanice sunt destul de limitate (ductilitate și rezistență la coroziune reduse). De aceea, se dorește obținerea de materiale compozite care să includă materialele magnetostrictive, dar să aibă și proprietăți mecanice și rezistență la coroziune superioare. Compozitele sunt materiale multifazice care prezintă proprietăți fizico-chimice combinate ale fazelor constituente. În general, una dintre faze constituie matricea, care este continuă și înglobează celelalte faze, care se numesc faze(fază) dispersate(ă).

Pentru a obține un material compozit cu bune proprietăți magnetostrictive trebuie luați în considerare mai mulți factori: (1) coeficienții de dilatare termică ai fazelor constituente (dacă diferențele între acești coeficienți sunt mari, atunci vor fi induse tensiuni interne mari

în materialul compozit și chiar discontinuități/rupturi majore); (2) materialul matricei trebuie să fie compatibil din punct de vedere chimic cu cel al fazelor dispersate; (3) fazele constituente trebuie să aibă module de elasticitate similare. Din punct de vedere magnetic, trebuie de asemenea considerate interacțiunile magnetice dintre fazele constituente. Spre exemplu, dacă materialele care formează compozitul au permeabilități magnetice diferite, va apărea un fenomen de ecranare magnetică între constituenți. Prezența unei a doua faze de obicei crește densitatea pereților de domenii magnetice de fixare (pinning), în acest fel scăzând sensibilitatea magnetică a materialului compozit. Proprietățile magnetice ale unui material compozit vor fi cu atât mai bune cu cât fazele constituente sunt cuplate magnetic între ele.

BIBLIOGRAFIE

- ¹ J.P. Joule, *Arm. Electr. Magn. Chem.*, 8, 219 (1842).
- ² E. du T. de Lacheisserie, *Magnetostriction: theory and applications of magnetoelasticity*, CRC Press, Ann Arbor, 1993.
- ³ D.C. Jiles, *Introduction to magnetism and magnetic materials, Second Edition*, Chapman, & Hall, New York, 1998.
- ⁴ R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, D. Van Nostrand Compnay, Inc. New York, 1978.
- ⁵ A.E. Clark, în *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1, Editor E.P. Wohlfarth, North-Holland, Amsterdam, 1980.
- ⁶ R. Becker, M. Kersten, *Z. Phys.*, 64, 660 (1930).
- ⁷ K. Narita, J. Yamasaki, H. Fukunaga, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-16, 435 (1980).
- ⁸ A.E. Clark, *AIP Conf. Proc.*, 18, 1015 (1974).
- ⁹ A.E. Clark and H.S. Belson, US Patent No. 4,378,258 (March 1983).
- ¹⁰ L. Sandlund, M. Fahlander, T. Cedell, A.E. Clark, J.B. Restorff, and M. Wun-Fogle, *J. Appl. Phys.*, 75, 5656 (1994).
- ¹¹ F.E. Pinkerton, T.W. Capehart, J.F. Herbst, E.G. Brewer, and C.B. Murphy, *Appl. Phys. Lett.*, 70, 2601 (1997).
- ¹² J. Smit and H.P.J. Wijn, *Ferrites*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1959.
- ¹³ A. Goldman, *Modern ferrite technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- ¹⁴ R. Valenzuela, *Magnetic ceramics*, Cambridge University Press, 1994.
- ¹⁵ V. Blaskov, V. Petkov, V. Rusanov, L.M. Martinez, B. Martinez, J.S. Munoz, M. Mikhov, *J. Magn. Magn. Mater.*, 162, 331 (1996).

- ¹⁶ C.S. Kim, Y.S. Yi, K.T. Park, H. Namgung, and J.G. Lee, *J. Appl. Phys.*, **85**, 5223 (1999).
- ¹⁷ H. Knozinger, P.Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **17** (1979) 31
- ¹⁸ M.Caldararu, V.Chihaia, K.Sohlberg, C.Munteanu, C.Hornoiu and M.Carata, *Prog. Catal.* **14** (1-2) (2005) 9
- ¹⁹ C.Yao, M.Shelef *J. Phys. Chem.* **78** (1974) 2490.
- ²⁰ J. Ziolkowski, Y.Barboux, *J. Mol. Catal.* **67** (1991) 199.
- ²¹ H. H. Joshi, R. B. Jotania, R.G. Kulkarni *Solid State Commun.* **78** (1991) 559.
- ²² H. H. Joshi, R. B. Jotania, R.G. Kulkarni, R.V. Upadhyay *Asian Phys.* **2** (1993) 88.
- ²³ S. S. Shinde, K. M. Jadhav *J. Mater. Sci. Lett.* **17** (1998) 849.
- ²⁴ J. A. Paulsen, C. C. H. Lo, J. E. Snyder, A. P. Ring, L. L. Jones, D. C. Jiles *IEEE Trans. on Magn.* **39** (5) (2003) p. 3316
- ²⁵ J. A. Paulsen, A. P. Ring, and C. C. H. Lo, J. E. Snyder and D. C. Jiles *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 044502.1
- ²⁶ C. C. H. Lo, A. P. Ring, J. E. Snyder, D. C. Jiles *IEEE Trans. on Magn.* **41** (10) (2005) 3676
- ²⁷ S. S. Shinde, K. M. Jadhav, G. K. Bichile, B. S. Trivedi, R.G. Kulkarni *Bull. Mater. Sci.* **21** (1998) p.409

VII. Aplicații neconvenționale ale feritelor – catalizatori și senzori catalitici

VII.1. Sisteme oxidice în cataliza heterogenă

Cataliza este un domeniu a cărui dezvoltare se întinde pe aproape două secole. În prezent, efecte catalitice influențează în mod direct sau indirect aproape toate domeniile vieții. Cataliza enzimatică, de exemplu, constituie baza pentru cele mai multe din procesele biochimice asociate cu viața iar mai mult de 80% din procesele industriale existente se folosesc de una sau mai multe reacții catalitice¹. Piața mondială de catalizatori este evaluată la peste 1000 miliarde \$, iar cataliza industrială produce peste un sfert din produsele domestice. Catalizatorii sunt folosiți pentru procesele petrochimice, producerea de medicamente, prelucrarea produselor alimentare, obținerea materialelor plastice și a fibrelor sintetice, în operațiile legate de protecția mediului.

Un catalizator nu poate favoriza desfășurarea unor procese ce nu sunt posibile din punct de vedere termodinamic, însă poate mări considerabil viteza de reacție. În absența unui catalizator, unele reacții decurg extrem de lent, ceea ce uneori înseamnă că la scala de timp uzuală, se consideră că practic aceste reacții nu au loc. În prezența unui catalizator adecvat, viteza de reacție poate fi mărită de sute de ori, fiind facilitate unele trepte intermediare ce reprezintă căi mai favorabile din punct de vedere energetic și formarea produșilor de reacție. În același timp, atunci când din interacția între reactanți se pot obține mai mulți produși, folosind un catalizator adecvat putem obține formarea preferențială a unui anumit produs. Vorbim astfel în anumite cazuri, de o transformare selectivă, *selectivitatea pentru un produs X fiind definită ca raportul între numărul de molecule transformate la produsul X și numărul total de molecule transformate*.

Drept catalizatori se folosesc metale, sulfuri, oxizi, mai recent nitruri sau carbon activ, în multe cazuri fiind evidentă legătura între proprietățile electronice și activitatea catalitică a acestor materiale.

În multe situații, catalizatorul este direct implicat în anumite etape ale reacției suferind uneori modificări importante sub influența condițiilor de lucru (temperatură, raport între reactanți). De aceea, este deja unanim acceptat faptul că pentru a înțelege mecanismul reacțiilor catalitice este necesară și înțelegerea reacțiilor în stare solidă în catalizator².

Cunoașterea în detaliu a aspectelor cinetice și mecanistice ale reacțiilor catalitice heterogene capătă o importanță deosebită în momentul aplicării lor în practică, pentru obținerea cu randament maxim a produșilor de reacție în instalațiile industriale. Informațiile corecte asupra influenței presiunii, temperaturii și concentrației reactanților, ca și asupra specificului adsorbției reactanților și a vitezelor de transformare a speciilor adsorbite în produși permit controlul selectivității pentru un anumit compus, prin optimizarea condițiilor de reacție. Trebuie însă precizat că trecerea de la studiile de laborator la aplicarea lor la scară mare este legată de numeroase dificultăți, în principal din cauza numărului limitat de informații disponibile asupra comportării sistemelor în cauză, în condiții reale. Uneori, sistemele catalitice reacționează surprinzător la modificarea unor parametri de lucru, în legătură cu influența reciprocă între componentele sistemului. Catalizatorul influențează reactanții; la rândul lor reactanții determină restructurarea suprafeței catalizatorului, ceea ce duce la modificarea proprietăților sale ulterioare². Ca urmare, avem nevoie de informații amănunțite despre dinamica sistemului reactanți-catalizator. Exploatarea inteligentă a acestor informații poate determina extinderea aplicării unor solide și în domenii netradiționale cum ar fi depoluarea atmosferei, senzori de gaze, construcția unor dispozitive de siguranță etc.

VII.1.1. Sistemul reactanți-catalizator – un sistem dinamic. „Formatarea” suprafeței active

Dacă stabilirea structurii formei active a catalizatorului solid reprezintă un punct crucial pentru înțelegerea mecanismului unei reacții catalitice heterogene, cunoașterea evoluției sale dinamice sub acțiunea mediului de reacție este de asemenea extrem de importantă.

Catalizatorii solizi folosiți se pot împărți în general în două categorii:

(i) Catalizatori ce au în principiu o compoziție unitară în întreg volumul solidului (așa numitul “bulk”) cum ar fi metale active catalitic, oxizi, sulfuri etc.

(ii) Catalizatori a căror fază activă se găsește depusă pe un suport. Considerat la început inert, suportul s-a dovedit ulterior a avea, în condițiile unei alegeri potrivite, o influență pozitivă asupra activității catalitice a stratului depus, generând chiar, uneori, proprietăți surprinzătoare.

Multe dintre progresele majore din cataliză au fost în majoritatea situațiilor o consecință a unor încercări semi-empirice succesive. Un număr de descoperiri științifice fundamentale au permis structurarea unor catalizatori mai performanți. Într-o serie de cercetări succesive, Taylor³ a introdus ideea de *centri activi* ai suprafeței cu proprietăți specifice, subliniind rolul jucat de defectele de suprafață, iar Balandin⁴ a explicat anumite proprietăți catalitice prin existența unor aranjamente specifice ale atomilor pe suprafață, concept cunoscut azi ca *teoria multipleților*. Dezvoltarea tehnologică și instrumentală au permis dezvoltarea cercetărilor structurale avansate, care au evidențiat faptul că natura complexă a catalizatorilor heterogeni face extrem de dificil controlul proceselor catalitice, și că studiul pe sisteme model este extrem de necesar pentru a evidenția rolul fiecărui component în comportarea generală a catalizatorului.

Procesul catalitic este de fapt un proces *la suprafață*, mai exact are loc la interfața gaz-solid, ceea ce înseamnă că proprietățile stratului superficial al catalizatorului sunt în mod primordial responsabile de evoluția actului catalitic. Acest strat superficial se găsește în permanență într-un *echilibru dinamic*, datorat pe de o parte contactului direct cu reactanții gazoși (pe care îi influențează și de care este el însuși influențat), pe de altă parte contactului cu materialul solid din volum (bulk). Nu întotdeauna suprafața are activitatea catalitică așteptată. În cele mai multe cazuri, activarea suprafeței se face ca rezultat al unui tratament special (de oxidare, de reducere etc.), cuplat adesea și cu un tratament termic specific. Cu această ocazie, centrii activi își definitivează structura. Putem spune că suprafața se “formatează”, adică se restructurează astfel încât să poată “recepta” reactanții, transmițând fiecăruia comenzile adecvate. De calitatea “formatării” suprafeței depinde întreaga evoluție ulterioară a reacției.

Orice solid cu proprietăți catalitice poate fi considerat în principiu ca un sistem polifazic. Granula de catalizator poate fi privită ca un ansamblu compus din stratul superficial exterior, straturile imediat următoare acestuia și un miez cu o structură mai mult sau mai puțin

stabilă. În cazul catalizatorilor, oxizi nesuportați de exemplu, compoziția chimică ar trebui să fie aceeași în toată granula, însă sub efectul reactanților ca și al temperaturii, concentrația relativă a oxigenului în diferitele straturi poate fi substanțial diferită de cea de pe suprafață. Aceste diferențe în conținutul de oxigen vor fi însoțite (din motive de neutralitate electrică) de diferențe în concentrația de defecte (vacanțe anionice sau cationice), în raportul între stările de oxidare ale aceluiași cation sau/și între concentrațiile cationilor în diferite stări de valență.

VII.1.2 Rolul istoriei solidului

Informații despre structura stratului superficial se pot obține atât prin caracterizarea catalizatorului după utilizare, dar mai ales în condiții de reacție, prin experimente *in situ*. La nivel molecular, structura reală a acestui strat este foarte greu de definit, și una din cauze este aceea că el reprezintă un sistem dinamic. Proprietățile sale nu pot fi analizate ca separate de materialul din interior sau de reactanții prezenți. Modificările aduse stratului superficial prin interacția acestuia cu reactanții sunt în permanență echilibrate prin fenomene de transfer (de sarcină, de defecte structurale, de ioni) către și dinspre straturile imediat adiacente. În aceste condiții, “istoria” probei are propria sa contribuție la rezultatul final. Materiale cu aceeași compoziție, având însă istorii diferite, vor reacționa diferit în aceleași condiții, ceea ce explică într-un fel dispersia foarte mare a datelor existente chiar în cazul unor sisteme catalitice relativ simple.

“Istoria” solidului începe încă de la faza de preparare (funcție de metoda folosită) și continuă cu etapele de calcinare și pretratament ca și cu transformările pe care le induc măsurătorile curente. În această succesiune, un rol deosebit de important îl are “istoria termică”. De exemplu, activitatea catalitică a catalizatorilor oxizi se datorează în principal defectelor de rețea ce apar ca urmare a deviațiilor frecvente de la compoziția stoichiometrică, rezultate din metoda de preparare. Temperaturi de calcinare coborâte produc un solid cu o mare concentrație de defecte; temperaturi de calcinare ridicate duc la structuri aproape corecte. Structurile defectate sunt foarte mobile, având uneori, tocmai datorită acestui fapt, proprietăți catalitice spectaculoase. Structurile “corecte”, apropiate de cele stoechiometrice, sunt rigide; de aceea, chiar dacă suprafața posedă inițial o structură favorabilă, lipsa participării straturilor adiacente prin transferul de electroni, ioni și/sau defecte de

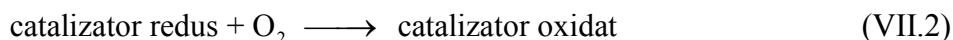
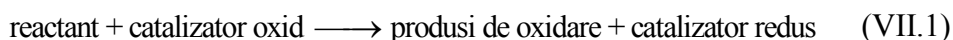
rețea (pentru a asigura menținerea acestei structuri) determină dezactivarea sa rapidă^{5,6}

În același timp însă, “mobilitatea” mare a structurilor defectate are și efecte nedorite, concretizate în instabilitatea structurală a suprafeței catalitice active sau chiar a compusului în ansamblu. Luând din nou ca exemplu catalizatorii oxizi ai metalelor tranziționale, vacanțe (anionice și/sau cationice), ca și ioni interstițiali populează în mod frecvent rețelele cristaline ale acestora, concentrațiile lor variind în funcție de condițiile în care se face echilibrarea cu mediul gazos ambient. Interacția cu un mediu reducător (hidrogen, monoxid de carbon sau hidrocarburi) produce reducerea stratului superficial, reducere ce poate fi mai mult sau mai puțin avansată în funcție de concentrația gazului reducător în amestecul de reacție, de timpul de contact (în condiții dinamice) sau de timpul de reacție (în condiții statice) și de temperatură. (Timpul de contact τ se definește ca raportul între volumul de catalizator și debitul de gaz). Reducerea stratului superficial atrage după sine necesitatea echilibrării rețelei sale cu straturile imediat învecinate, echilibrare controlată de difuzie. Consecința imediată este modificarea stoechiometriei acestor straturi, și așa mai departe. Gradul de avansare al transformărilor în interiorul granulei de catalizator depinde simultan de mobilitatea componentelor rețelei, de raportul între reactanți, de domeniul de temperatură în care se efectuează reacția și implicit de natura treptei determinante de viteză (treapta cea mai lentă). Uneori, modificarea stoechiometriei stratului de suprafață apare și ca rezultat al unor segregări specifice sistemelor de oxizi micști; aceste fenomene (ca și formarea de clusteri) sunt accentuate de ciclurile încălzire-răcire frecvente în cursul operațiunilor legate de testarea activității. Aceste fenomene pot fi însoțite și de accentuarea gradului de cristalizare, de tranziții de fază și chiar de pierderea unor componente prin volatilizare. Starea suprafeței catalizatorului poate fi influențată nu numai de tratamentul termic. În anumite cazuri, pe suprafața catalizatorilor oxizi apar specii de tip O^- , O_2^- formate prin adsorbția oxigenului gazos, dar, în condiții de presiune joasă de oxigen specia O^- poate apărea pe suprafață și ca rezultat al transferului de oxigen *dinspre rețea* către faza gaz⁷.

Aceasta înseamnă că specii de oxigen de acest tip (foarte reactive în reacțiile de oxidare), pot apărea pentru scurt timp pe suprafața chiar în condiții “curate” (adică atunci când suprafața oxidului este pregătită

special pentru un anumit experiment prin degazare la vid), cu toate consecințele sale privind reducerea superficială și reactivitatea suprafeței.

Temperatura efectivă de lucru influențează atât mobilitatea defectelor de rețea, cât și modul specific de interacție catalizator-reactant. În funcție de domeniul de temperatură în care se face experimentul cinetic, treapta determinantă de viteză (treapta cea mai lentă) se poate schimba. Revenind la același exemplu, al oxidării catalitice pe catalizatori oxizi, în foarte multe cazuri agentul oxidant este reprezentat de oxigenul rețelei de oxid, prin intermediul unui mecanism de tipul Mars-van Krevelen⁸ și anume:



În funcție de domeniul de temperatură, treapta cea mai lentă poate fi fie reacția (1), fie reacția (2), ceea ce determină implicit și gradul de avansare a reducerii catalizatorului. Rezultatul concret este că în funcție de condițiile experimentului, suprafața de lucru poate prezenta în unele cazuri diferite grade de reducere.

VII.1.3. Catalizatori cu structură spinelică. Ferite

În categoria catalizatorilor oxizi masivi, spinelii posedă activitate catalitică ca și o stabilitate structurală foarte mare în condițiile proceselor de oxidare. Acest lucru se explică prin posibilitatea de reconstrucție rapidă a stratului de suprafață al spinelului, datorită prezenței defectelor structurale și a schimbului de electroni între ionii vecini. Mai mult, datorită faptului că activitatea este în general legată de cationii plasați în poziții octaedrice, aceștia sunt puțin afectați de otrăvuri, cum ar fi SO₂.

Feritele cu structură de spinel au fost folosite drept catalizatori eficace pentru un număr de procese industriale importante ca dehidrogenarea oxidativă a butenei la butadienă sau oxidarea selectivă a hidrocarburilor, oxidarea CO etc.⁹ datorită în special particularităților lor structurale.

Structura de tip spinel AB₂O₄ poate fi descrisă ca de tip cub cu fețe centrate pentru subrețeaua ionilor O²⁻, cu cationii A²⁺ și B³⁺ localizați în anumite poziții interstițiale ale acestei rețele¹⁰. O celulă unitate a cristalului de spinel conține 8 molecule de tip AB₂O₄, deci 32 ioni O²⁻, 64

poziții interstițiale înconjurate de 4 ioni O^{2-} (tetraedrice) și 32 de poziții interstițiale înconjurate de 6 ioni O^{2-} (număr de coordinare 6, poziții octaedrice). În celula unitate de tip spinelic, 8 centri tetraedrici (A) și 16 poziții octaedrice (B) sunt ocupate de cationi metalici.

Ionii metalici A^{2+} și B^{3+} sunt distribuiți între acești centri în diferite moduri. În spinelul “normal” toți cei 16 ioni B^{3+} ocupă cele 16 poziții octaedrice, și toți cei 8 ioni A^{2+} ocupă pozițiile tetraedrice. În structura spinelului “invers” cei 16 centri octaedrici sunt jumătate ocupați de ioni A^{2+} și jumătate de ioni B^{3+} . În cazul feritelor spinelice, ionii Fe^{3+} pot fi ușor deplasați între centrii tetraedrici și octaedrici prin modificarea concentrației celorlalți cationi. Ca urmare, ferospineliile au o structură stabilă chiar în condiții puternic reducătoare. Chiar dacă are loc reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} configurația rețelei rămâne nealterată și după reoxidare se regăsește starea inițială a rețelei¹¹, fapt foarte important pentru utilizarea lor drept catalizatori în reacții de oxidare. Distribuția cationilor în diferite stări de oxidare depinde atât de metoda de preparare a compuşilor, cât și de condițiile de procesare (ca de exemplu istoria termică a probei)^{11,12}.

Ferita de cobalt există într-o structură foarte apropiată de cea de spinel invers¹³, adică $Fe^{3+}_A[Co^{2+}_BFe^{3+}_B]O_4$.

Ferita de cobalt stoechiometrică se obține foarte rar. Cea nestoechiometrică, care poate fi scrisă ca $Co_{3-x}Fe_xO_4$, a fost studiată pentru compoziții cu x variind între 1,84 și 2,34¹⁴. S-a arătat că atunci când x este mai mare decât 2,34, o fază nouă de Fe_2O_3 coexistă cu faza spinelică. Când $x < 1,84$, o fază nouă de wustită coexistă cu faza spinelică. Când x este în vecinătatea lui 2, dacă $x < 2$ (indicând un exces de cobalt), ionii Fe^{3+} din centrii octaedrici vor fi în mare parte înlocuiți de ioni Co^{3+} ; dacă $x > 2$ (exces de fier), Co^{2+} din centri octaedrici vor fi înlocuiți de ioni Fe^{2+} . Folosind acest model de “dezordine” și făcând presupuneri adecvate, este posibil să se obțină concentrațiile fiecărui cation în diferitele poziții, ca funcție de valorile parametrului x ¹⁴. Într-adevăr există 8 variante posibile de poziționare a cationilor în legătură cu pozițiile A și B, și anume: Fe^{3+}_A , Fe^{2+}_A , Co^{3+}_A , Co^{2+}_A , Fe^{3+}_B , Fe^{2+}_B , Co^{3+}_B , Co^{2+}_B . Dacă se impune îndeplinirea simultană a condițiilor de balanță între numărul de ioni de Fe și Co, între centri tetraedrici și cei octaedrici și între raportul de sarcini, și considerând concentrația ionilor de Fe^{3+}_A ca unitate, și independentă de x , dacă se notează cu z concentrația Co^{3+}_B , se obține:

$$\begin{aligned}
 \text{Co}_B^{3+} + B &= 3 - x - z \\
 \text{Fe}_B^{2+} + B &= x - 2 - z \\
 \text{Fe}_B^{3+} + B &= 1 - z
 \end{aligned}
 \tag{VII.3}$$

Ferita de cobalt ($\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$) este foarte potrivită pentru studii de cataliză, din câteva motive și anume:

1. Compusul poate avea proprietăți de semiconductor de tip *n* sau de tip *p* prin mici modificări ale raportului între ionii de fier și cei de cobalt. Acest lucru dă posibilitatea de a studia ***efectul compoziției asupra activității catalitice ca și relația cu proprietățile electrice fără introducerea unor ioni străini***;

2. Structura electronică și proprietățile de transport ale acestui compus au fost studiate în detaliu, având în vedere multiplele sale aplicații în diverse domenii în care aplicațiile sale sunt tradiționale, ca electronica, și ca material magnetic;

3. Ferita de cobalt cu compoziții $1,84 < x < 2,34$ este stabilă din punct de vedere chimic până la 1100°C în aer, datorită structurii sale de tip spinel cub cu fețe centrate, strâns împachetată. Pentru compoziții cu $1,84 < x < 2,34$ materialul rămâne monofazic;

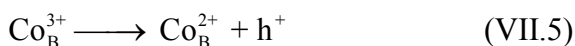
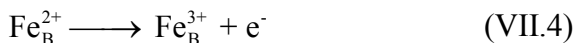
4. Nu conține un număr apreciabil de vacanțe de rețea (*defecte de tip Schottky*) sau ioni interstițiali (*defecte Frenkel*). Raportul cationilor la anioni poate fi considerat constant și egal cu $\frac{3}{4}$. Defectele caracteristice ale feritelor de cobalt sunt Fe^{2+} (care înlocuiește Co^{2+} pentru $x > 2$), și Co^{3+} (care înlocuiește Fe^{3+} pentru $x < 2$);

5. Grosimea stratului de sarcină spațială este mai mică decât distanța interatomică între ionii rețelei, ceea ce permite ca efectele în zona intergranulară să poate fi neglijate în anumite cazuri.

Au fost studiate proprietățile electronice ale $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ pentru valori ale lui x de la 1,9 până la 2,1,¹⁵ arătându-se că se pot introduce defecte de tip electroni sau goluri în funcție de valoarea coeficientului x . Astfel, când $x > 2$, excesul de fier adăugat feritei de cobalt (înlocuind cobaltul) va intra în structura cristalului ca Fe^{2+}_B , acționând ca un donator de electroni, ceea ce are ca efect comportarea de semiconductor de tip *n*. În mod similar, dacă $x < 2$ (cobaltul înlocuiește fierul), el intră în structură ca Co^{3+}_B , acționând ca un acceptor de electroni, și ferita devine un semiconductor de tip *p*.

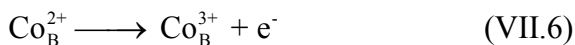
Deoarece reacția catalitică implică în multe cazuri un transfer de electroni între suprafața solidului și specia adsorbită, este necesar să se

analizeze posibilele reacții ale defectelor, pornind de la defectele caracteristice ale feritei de cobalt, anume ioni $\text{Co}^{3+}_{\text{B}}$ și $\text{Fe}^{2+}_{\text{B}}$. Jonker¹⁵ a arătat că pentru $1,9 < x < 2,1$ aceste defecte caracteristice sunt complet ionizate (adică energia de activare pentru ionizarea lor este apropiată de zero). Aceasta înseamnă că reacțiile predominante în faza solidă vor fi:



cu Fe^{3+} drept donatorul ionizat.

Este important să se ia în considerare faptul că electroni sau goluri pot fi de asemenea generate de ionii normali $\text{Co}^{2+}_{\text{B}}$ și Fe^{3+} de pe suprafața solidului dacă solidul este în contact cu molecule cu afinitate mare pentru electroni sau goluri, și anume:



Jonker a calculat energiile de activare ale ecuațiilor VII.6 și VII.7 ca fiind între 10,94–11,75 kcal și respectiv 4,40–4,73 kcal.

Într-un studiu comparativ, spinelul de cobalt s-a dovedit mai activ decât cel de mangan, și acest lucru s-a explicat atât prin stabilitatea mai mică a ionului de mangan în condiții oxidante, cât și prin faptul că înconjurarea ionului de cobalt favorizează oxidarea acestuia la Co^{3+} . Suprafața feritei de cobalt este capabilă de regenerare rapidă, datorită energiei de dezordonare coborâte¹⁶. Aceasta se întâmplă prin deplasarea rapidă a oxigenului din bulk către suprafața (datorită mobilității relativ mari a acestuia).

Reacția de schimb izotopic între CO și CO_2 pe catalizatori de formula $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ a fost studiată pe o serie de 4 ferite obținute prin modificare valorii x între 1,903 și 2,099.¹⁷ Reacția a fost studiată într-un reactor cu volum constant, între 250 și 410°C, folosindu-se $^{14}\text{CO}_2$, în condiții de echilibru (adică la concentrații constante de CO_2 și CO în gaz), astfel încât activitățile termodinamice ale intermediarilor pe suprafață au

fost constante. În paralel, a fost investigată și cinetica adsorbției/desorbției de oxigen, la presiune scăzută, între 100-500°C. Rezultatele experimentale arată că viteza inițială a adsorbției de oxigen și constanta de viteză inițială a reacției de schimb izotopic sunt maxime pentru $x = 2$. Acest lucru s-a explicat nu printr-un mecanism convențional al defectelor electronice, care considera defectele electronice de tip donator (pentru semiconductori tip *n*) sau cele de tip acceptor (pentru semiconductori tip *p*) ca centri activi ai suprafeței ci s-a propus un mecanism alternativ de transfer ciclic electron – gol între perechile de cationi¹⁷.

S-a sugerat că pentru reacția de schimb izotopic de oxigen între CO și CO₂ centrul activ este reprezentat de combinația $\text{Co}^{2+}_{\text{B}}\text{--Fe}^{3+}_{\text{B}}$ ¹⁷. Justificarea acestei alegeri se bazează pe ideea că această combinație este capabilă de a genera atât electroni cât și goluri, potențând astfel transferul speciilor de oxigen activ între intermediarii adsorbiți.

Ferita de cobalt a fost studiată și drept catalizator în reacția de dehidrogenare oxidativă a *n*-butenelor la butadienă¹⁸. S-a constatat însă că atât ferita de cobalt, cât și cea de cupru au tendința de a cataliza preferențial oxidarea totală. Nici una din ferite nu este eficientă în reacția de izomerizare a butenelor, chiar la temperatură ridicată. Atât oxigenul adsorbit pe suprafață cât și oxigenul rețelei participă la reacția de oxidare (mecanism Mars-van Krevelan¹⁹). În stare staționară, cel puțin în cazul CoFe_2O_4 în prezența oxigenului gazos, suprafața este aproape total oxidată¹⁸. Selectivitatea pentru reacția de dehidrogenare oxidativă este foarte dependentă de prezența oxigenului în fază gazoasă în cazul feritei de cobalt, dar în cazul feritei de Cu dependența de prezența oxigenului nu este atât de mare. Reacția prezintă o cinetică complexă cu ordine de reacție mai mici decât 1 atât pentru butenă cât și pentru oxigen fiind inhibată de produsul de reacție (butadiena). Ruperea legăturii C---H este probabil implicată în treapta determinantă de viteză, deși reacțiile au prezentat caracteristici atât pentru mecanisme inter- cât și intra-molecular¹⁸.

Obținerea compușilor feritici se realizează prin câteva metode diferite, așa cum s-a arătat în capitolele anterioare. Dintre metodele folosite mai uzual, metoda ceramică ce se bazează pe reacția între oxizii corespunzători în stare solidă dă în general compuși neomogeni, și particule agregate cu suprafața specifică mică. A fost propusă o variantă de preparare a feritelor folosind reacții în fază solidă ce se bazează pe activarea mecano-chimică prin agitarea în moara cu bile²⁰. Astfel, s-a

arătat că prin activarea mecanochimică a unui amestec de Fe_3O_4 și Co (80-20 părți în greutate) și activare între 0,5 până la 10 ore în moara cu bile se obține ferita de cobalt (ce poate fi privită și ca o magnetită substituită cu cobalt). În toate cazurile cercetate prin difracție de raze X și spectroscopie Mössbauer s-a constatat că transformările de fază induse de agitarea în moara cu bile încep cu o dezordine considerabilă a subrețelei octaedrice a magnetitei²⁰.

Pe de altă parte, necesitățile impuse pentru utilizarea feritelor în cataliză implică obținerea de materiale cu suprafață specifică mare. În acest sens, tehnica coprecipitarii la temperatură joasă produce pulberi feritice fine, cu suprafață specifică mare și activitate catalitică ridicată. Însă, structura compozitelor obținute prin metoda tradițională a coprecipitarii sau a descompunerii sărurilor metalice corespunzătoare nu este întotdeauna omogenă. O cale alternativă este termoliza complexilor carboxilici polinucleari ai unor metale tranziționale, în care caz stoechiometria este determinată de raportul ionilor metalici din scheletul complexului inițial polinuclear; în plus, gazele emise în timpul descompunerii termice a complexilor inhiba parțial sinterizarea particulelor de ferită²¹.

Spinelii feritici ternari de tipul $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ cu $0 < x < 1$ au fost sintetizați prin coprecipitare la temperatură joasă²². Proprietățile lor catalitice au fost comparate cu cele ale unor probe obținute folosind autocombustia unor complecși obținuți din glicină și nitrații corespunzători ai cationilor implicați²³. Proba obținută prin coprecipitare a fost mai puțin pură și a suferit modificări mai mari ca urmare a testării în orto-metilarea fenolului. S-au constatat diferențe în comportarea catalitică între cele două serii de probe, ceea ce subliniază influența metodei de preparare. Proba obținută prin autocombustie (care implicit presupune temperaturi mai ridicate în timpul sintezei) a avut o activitate mult mai mică și o tendință de dezactivare mai mare. Reacția fenolului cu metanol a condus la obținerea unui amestec de produși orto-metilati, adică o-crezol, și 2,6-xilenol ca produși majoritari la 350°C. S-a constatat că probele ce conțin atât Cu cât și Co sunt mai active decât compozițiile terminale (CuFe_2O_4 și respectiv CoFe_2O_4) în conversia fenolului și selectivitatea pentru 2,6-xilenol; compoziția cu $x = 0,5$ a dat rezultatele cele mai bune în cazul ambelor metode de preparare. Deși în cazul probelor obținute prin coprecipitare pentru toate compozițiile studiate conversia fenolului este mai mult de 80%, în cazul amestecurilor cu $x = 0,5$ aceasta se obține și la

temperaturi mai joase (ex. aprox. 280°C), iar la temperaturi optime atinge chiar $97\%^{23}$. Examinarea prin difracție de raze X a probelor după testare a arătat că a avut loc o considerabilă redistribuție a cationilor în cazul probelor bogate în cupru. Catalizatorii uzați conțin pe lângă faza de spinel Cu_2O ca și Cu și Fe metalic. Aceasta indică reducerea probelor în condițiile de metilare. Integritatea structurală este reținută pentru $x = 1$, ceea ce s-a pus pe seama diferențelor în natura efectelor termice în cazul probelor extreme: procesul $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ este endoterm ($+ 21,2\text{kJ}$), ceea ce favorizează separarea spontană a fazelor Cu_2O și Fe_3O_4 , pe când reacția $\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ este exotermă ($- 24,7\text{kJ}$) ceea ce nu favorizează separarea fazelor în cursul reacției. Spectrele IR ale probelor uzate bogate în Cu indică faptul că centrii octaedrice sunt centrii activi în reacție (banda de absorbție în jur de 460cm^{-1} este scindată, indicând schimbări esențiale în centrii octaedrice; nu se constată schimbări importante în natura centrilor tetraedrice). Redistribuția cationilor între diferite faze este confirmată și de creșterea valorilor magnetizării de saturație²³. Astfel, proba folosită cu $x = 0$ are o valoare T_c apropiată de cea a Fe_3O_4 , indicând că proba practic ajunge să fie o soluție solidă de Fe_3O_4 și CuFe_2O_4 , alături de alte faze reduse.

În tabelele VII.1 și VII.2 sunt prezentate comparativ valorile magnetizării de saturație M (emu/g) pentru compozițiile studiate, obținute prin cele două metode de preparare.

Tabelul VII.1. Magnetizarea de saturație M_s (emu/g) în cazul probelor obținute prin coprecipitare²³

Compoziție (x)	Proba proaspătă	Proba testată
0.00	18.2	48.6
0.25	33.2	49.1
0.50	41.5	55.7
0.75	49.8	61.0
1.00	58.6	60.4

Tabelul VII.2. Magnetizarea de saturație Ms (emu/g) în cazul probelor obținute prin autocombustie²³

Compoziție (x)	Proba proaspătă	Proba testată
0.00	24.6	61.1
0.25	36.6	58.6
0.50	49.4	60.9
0.75	59.5	58.5
1.00	74.2	71.1

Valorile mai mari ale magnetizării de saturație în cazul probelor preparate prin autocombustie indică faptul că aceasta mărime este sensibilă la metoda de preparare.

Autorii^{22,23} afirmă că avantajul sintezei prin coprecipitare la temperatură joasă rezidă din faptul că alături de centri acizi Lewis, se pot crea centri acizi Bronsted în înconjurări cationice diferite, ceea ce îi face adecvați pentru diferite sinteze organice^{24,25}.

În general oxizii metalelor tranziționale sunt în primul rând catalizatori de tip redox, iar proprietățile lor acido-bazice sunt de importanță secundară, de aceea studiul acestor proprietăți a fost mai puțin abordat. Deși există atât centri acizi cât și centri bazici pe suprafața oxizilor, feritele sunt în general considerate drept catalizatori acizi²⁶. Pentru oxizi micști de tipul ferospinelilor, proprietățile acido-bazice sunt de importanță primordială pentru activitatea lor catalitică. De obicei, centrii având tărie acide slabe sau medii sunt în mare parte de tip Bronsted, în timp ce centrii acizi tari sunt de tip Lewis²⁷. S-a arătat că există o relație între numărul centrilor acizi și bazici, adică când numărul centrilor acizi crește, numărul centrilor bazici de tărie corespunzătoare scade²⁸. Centrii donori de electroni sunt reprezentați de electroni trapați în defectele intrinseci sau de la grupări hidroxil ale suprafeței, ca și proveniți de la ioni de oxid coordinativ nesaturați asociați cu grupări hidroxil învecinate^{29,30}. Grupările hidroxil superficiale de pe suprafața acestor compuși pot diferi prin proprietățile lor donoare de electroni. S-a analizat ordinea acidității/bazicității cationilor localizați în poziții octaedrice în ferite cu structura de spinel. În general se acceptă ca atunci când raportul sarcină/rază ionică a cationului este mai mare, oxidul în cauză este mai acid. S-a arătat³¹ că raportul între sarcina ionului și raza sa ionică variază pentru câțiva cationi importanți în ordinea: $\text{Fe}^{3+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \approx \text{Co}^{2+}$.

Deci, se poate considera că aciditatea oxizilor corespunzători va varia în ordine de la mai sus, iar bazicitatea lor în ordine inversă. Rezultă că ionul Fe^{3+} este cel mai acid, în timp ce ionul Co^{2+} cel mai puțin acid. Pentru probe activate la 500°C , se observă o creștere a bazicității, care se poate explica prin aceea că la temperatură ridicată se formează noi centri donori de electroni. Feritele sunt în general semiconductori de tip n , care pierd oxigen al rețelei prin încălzire, ceea ce conduce la apariția vacanțelor anionice. Electronii eliberați sunt acomodați de rețea prin trecerea ionilor Fe^{3+} în ioni Fe^{2+} , sau, în cazul unei ferite ca cea de cupru, prin conversia Cu^{2+} în Cu^+ sau chiar Cu^0 . prezența electronilor liberi în centrul defectați produce o creștere de bazicitate, deci suprafețele reduse sunt mai bazice. S-a arătat că pentru un set de ferite de Co, Cu și Ni preparate prin metoda coprecipitării la temperatură joasă, aciditatea intrinsecă variază în ordinea *ferita de cobalt > ferita de nichel > ferita de cupru*²⁸ Activitatea catalitică (legată de tăria centrilor acizi) crește remarcabil cu temperatura de calcinare. Acest lucru a fost demonstrat în cazul benzoilării toluenului.

De asemenea a fost studiată reacția de metilare în fază de vapori a piridinei cu metanol (o reacție extrem de dificil de realizat la scara industrială) folosind ferite de Ni și cobalt (cu structură de spinel invers) de formulă generală $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ obținute prin coprecipitarea la temperatură joasă, pentru valori ale lui x între 0,02; 0,5; 0,8 și respectiv 1³². S-a constatat că în acest caz, atât aciditatea, cât și conversia piridinei cresc prin substituția progresivă a Ni^{2+} cu Co^{2+} . Distribuția cationilor în rețeaua de spinel a influențat atât proprietățile lor acido-bazice, cât și activitatea catalitică. Cum concentrația Fe^{3+} în pozițiile octaedrice, respectiv tetraedrice a fost în principiu constantă (deoarece modificările de concentrații s-au făcut doar între ionii de Ni^{2+} și Co^{2+}), autorii au tras concluzia că centrul acizi Lewis cei mai tari sunt reprezentați de ionii de Co^{2+} (aflați în cazul spinelului invers în poziții octaedrice). De altfel, s-a demonstrat că activitatea catalitică a spinelilor este în general datorată prezenței centrilor octaedrici, pe baza faptului că s-a arătat că acești centri sunt majoritari pe suprafața spinelilor³³.

Una din problemele legate de utilizarea efectivă a catalizatorilor se referă la dezactivare și respectiv regenerarea lor. Prin implicarea unor tehnici suplimentare de caracterizare (spectroscopie Mössbauer, măsurători magnetice) s-a arătat că în timpul proceselor studiate, ca de exemplu în cazul orto-metilării fenolului pe $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, au loc redistribuții de ioni între centri disponibili^{22,34}.

În încercarea de a se obține materiale cu suprafețe specifice cât mai mari, ferita de Cu a fost preparată prin diferite tehnici, cum ar fi agitarea în moara cu bile³⁵, reacția în stare solidă sau coprecipitarea³⁶ sau prin combustie³⁷. Obținerea de nanoparticule prin reacția în stare solidă este dificilă, din cauza că temperatura ridicată implicată promovează creșterea particulelor. Coprecipitarea este o metodă simplă și eficace pentru a obține particule fine. În unele cazuri³⁶, s-a folosit ca precursor Fe^{2+} , în care caz s-a efectuat barbotarea de oxigen în cursul reacției pentru a induce oxidarea fierului. Această etapă poate fi evitată pornind de la un precursor cu Fe^{3+} . O altă variantă propusă a folosit oxalatul de cupru și fier ($\text{Cu}_{1/3}\text{Fe}_{2/3}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),³⁸ dar procesul implică de asemenea calcinarea la temperatură ridicată pentru a descompune oxalatul. O încercare comparativă a folosit prepararea ferite de Cu pornind de la azotații corespunzători atât prin tehnica sol-gel, cât și prin coprecipitare (cu Fe^{3+} ca precursor).³⁹ Deși folosirea glicolului ca solvent pentru obținerea oxizilor prin tehnica sol-gel este o tehnică în general de succes, în cazul de față CuFe_2O_4 pură nu s-a obținut prin tehnica sol gel decât când precursorul a fost calcinat la 800°C , ceea ce s-a explicat prin interacția slabă între cationi în cazul compusului format, ca și prin viteza de difuzie mică a acestora. În cazul tehnicii prin coprecipitare, nanocristale de CuFe_2O_4 s-au obținut la 90°C , iar descompunerea hidroxizilor amorfi a continuat până la 450°C .

Măsurătorile de conductibilitate efectuate cu senzorul obținut din acest material au indicat că adsorbția de oxigen este mică în acest caz (așa cum rezultă din răspunsul slab al conducției). În schimb, materialul a prezentat un răspuns considerabil la prezența alcoolului etilic. Diferența în răspunsul obținut pe acest senzor la contactul cu alte gaze reducătoare provine din diferența între reacția acestora și oxigenul adsorbit.

Înlocuirea reacțiilor de oxidare în condiții stoechiometrice (care produc cantități mari de produși secundari toxici prin procese catalitice mai puțin dăunătoare mediului este un scop continuu al industriei chimice pentru sinteza fină. Ca urmare dezvoltarea oxidărilor selective a compușilor organici un scop constant în cercetările de cataliză, la fel ca și încercarea de găsire a unor noi tehnologii care să implice utilizarea de cât mai puțini solvenți ("chimia verde"). Printre abordările cele mai promițătoare privind aplicarea unor catalizatori heterogeni în oxidarea în fază lichidă este aceea de a imobiliza elementele redox active în matrici anorganice, care pe lângă că previne pierderea treptată a componentelor

active, poate furniza și izolarea centrilor, prevenind agregarea lor în specii mai puțin reactive⁴⁰.

Ferite substituie cu cobalt și mangan au fost utilizate drept catalizatori heterogeni pentru oxidarea cu aer, în fază lichidă, a unor hidrocarburi nesaturate din clasa terpenelor. Caracterizarea prin difracție de raze X, spectroscopie Mössbauer și analiza elementară a arătat că substituția izomorfă a fierului în structura cristalină de ferită are loc preferențial la pozițiile octaedrice și afectează puternic activitatea catalitică. S-au obținut produși oxigenați valoroși cu selectivități ridicate (75–95%) la conversii ale substratului organic de cca. 40%. Avantajul considerabil al acestui proces constă în folosirea unui catalizator necostisitor, ca și a unui sistem fără solvenți⁴¹.

VII.1.4. Investigarea suprafeței catalizatorilor oxidici prin măsurarea proprietăților electrice/dielectrice

Așa cum am arătat mai sus, multe din reacțiile de oxidare catalitică pe oxizi se petrec prin mecanismul de tip Mars-van Krevelan^{8,19} (sau mecanism de tip redox), ceea ce implică utilizarea oxigenului rețelei și posibilă reducere parțială a suprafeței; cum datorită structurii lor defectate, oxizii sunt semiconductori (și feritele se includ în această categorie), măsurarea proprietăților electrice poate furniza informații importante despre amploarea acestor efecte.

Se știe că în cazul măsurărilor efectuate pe pulberi nesinterizate, conductibilitatea electrică a suprafeței este în principal controlată de bariere intergranulare de tip Schottky datorate contactelor imperfecte între granule (așa numitul “bottle neck effect” – “efect de gât de sticlă”)^{42,43}. Înălțimea barierelor intergranulare este foarte sensibilă la topografia suprafeței (și este invers proporțională cu mărimea constantei dielectrice); de aceea, prin măsurători succesive pe aceeași probă, în diferite atmosfere de gaz se pot obține informații privind dinamica suprafeței în condiții reale de lucru (care reproduc condițiile experimentului catalitic), adică în cursul unor fenomene de adsorbție/desorbție, reducere/oxidare sau hidratare/deshidratare.

Proprietățile electrice sunt extrem de sensibile la prezența unor “impurități”, înțelegând în acest caz chiar existența ca faze separate fin dispersate a unor urme de oxizi din compoziția fazei spinelice. Așa cum s-a arătat mai sus, ferita de cobalt $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ are structură de spinel invers, unde pentru $x = 2$ ar trebui să obținem ferita de cobalt stoechiometrică.

Am arătat că în realitate, ferita stoechiometrică se obține arareori, acest lucru depinzând foarte mult de metoda de preparare, de precursorii folosiți ca și de condițiile de tratament termic. În special în cazul metodei ceramice (adică reacția în fază solidă între oxizii componenți), randamentele de reacție nu sunt întotdeauna 100%, ceea ce face ca structura de spinel să conțină chiar în cantități foarte mici urme de oxizi nereacționați, care sunt greu de decelat. Aceste “impurități” pot fi mai reactive sau chiar să promoveze transformări ce determină modificări structurale, în particular în prezența unor agenți reducători (cum ar fi hidrogenul, hidrocarburile sau monoxidul de carbon).

De aceea, măsurarea proprietăților electrice și evoluția dinamică a stării de oxidare a suprafeței reprezintă o tehnică interesantă pentru compararea comportării suprafeței unor probe cu constituție chimică aparent identică.

VII.2. Senzori chimici

Necesitatea de a cunoaște conținutul gazelor toxice prezente în atmosferă, produse atât de instalațiile industriale, cât și ca rezultat al exploatării domestice a combustibililor lichizi a dus la dezvoltarea unor metode și dispozitive de detectare a acestora, dispozitive dintre care o mare parte sunt acum comercializate. Majoritatea își bazează funcționarea pe exploatarea inteligentă a modificărilor induse de prezența acestor gaze asupra unei proprietăți fizice măsurabile a unui material solid (senzori în stare solidă). Controlul nivelului de poluare necesită producerea de senzori cu timp de viață îndelungat, care să permită măsurarea *in situ* în medii sau spații diferite. Cele mai multe progrese în elaborarea senzorilor s-au realizat inițial pe baze empirice; din acest motiv, explicarea corectă a modului lor de acțiune este încă incompletă. Lipsa cunoștințelor exacte asupra factorilor ce influențează funcționarea senzorilor face ca ei să se deterioreze adesea, din cauza folosirii incorecte.

Conform definiției date de IUPAC în 1991, un senzor chimic este un instrument care transformă o informație chimică, (care variază între o informație privind concentrația unui anume component la analiza totală a unui amestec) într-un semnal util din punct de vedere analitic.

Wolfbeis⁴⁴ definește senzorii chimici ca “*instrumente de dimensiune mică, compuse dintr-un element de recunoaștere, unul de traducere și un procesor de semnal, capabil să indice continuu și reversibil o concentrație chimică*”.

Aspectul “reversibilității” este deosebit de important, deoarece aceasta înseamnă că senzorul trebuie să răspundă dinamic la schimbările în concentrația probei analizate în cursul măsurătorii. În general, senzorii chimici trebuie să îndeplinească următoarele caracteristici:

- să transforme cantități chimice într-un semnal electric (pe cât posibil liniar cu concentrația);
- să dea un răspuns rapid;
- să-și mențină caracteristicile un timp îndelungat;
- să fie mic;
- să fie ieftin;
- să fie specific, adică trebuie în principiu să răspundă exclusiv la un anumit component, sau măcar să fie selectiv la un anumit grup de compuși;
- să aibă o limită de detecție suficient de coborâtă (deci să fie foarte sensibil la concentrații mici de compuși).

Senzorii sunt de mai multe categorii (optici, electrochimici, piezoelectrice, magnetici, termometrici) în funcție de mărimea fizică la care sunt sensibili. În cele ce urmează, ne vom focaliza pe senzorii electrice care se bazează pe variația de proprietăți electrice induse în oxizi metalici de adsorbția/reacția catalitică pe suprafață a unor gaze reducătoare.

În multe cazuri, materialele care conduc curentul electric își schimbă conductibilitatea (sau respectiv rezistența electrică) la schimbarea proprietăților mediului înconjurător. Conductanța specifică a metalelor scade cu creșterea temperaturii, în timp ce cea a semiconducătorilor crește cu creșterea temperaturii. În ambele cazuri, schimbările de rezistență pot fi utilizate pentru a determina schimbări de temperatură. Astfel, termistorii pe bază de semiconducători sunt foarte sensibili la diferențe mici de temperatură. Ferite de Co, Ni, Mn sunt folosite în mod uzual în asemenea aplicații⁴³. Termistorii pot fi convertiți în senzori chimici prin acoperirea cu un strat de catalizator care, în prezența unui anumit compus facilitează o reacție producătoare de căldură; astfel, încălzirea locală a termistorului reflectă o măsură a concentrației acelu compus (de ex. presiunea parțială de hidrogen în aer)⁴⁵.

Din punct de vedere practic, un senzor de gaze este folositor numai dacă poate detecta un anumit component gazos, în prezența celorlalți constituenți ai unui amestec uzual. Aceasta înseamnă că un senzor trebuie

să fie selectiv, și trebuie să funcționeze la limite acceptabile de sensibilitate și detectabilitate (zecimi sau sutimi de procent de gaz detectat în amestec). Există în prezent senzori pentru gaze ca CO , CO_2 , O_2 , H_2 , NO_x , SO_x , CH_4 , C_3H_8 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ etc.^{46,47,48,49,50}.

Senzorii de gaze solizi, sunt reprezentați de (i) senzorii cu electrolit solid, (ii) senzorii catalitici prin combustie și (iii) senzori pe bază de semiconductori. Întrucât principiul de funcționare al senzorilor cu electrolit solid implică mai puțin proprietățile catalitice ale solidului (fiind legat de controlul concentrației oxigenului în mediul respectiv), în cele ce urmează vom trata senzorii din ultimele două categorii.

VII.2.1 Senzori catalitici de combustie

Un senzor catalitic ce acționează prin combustie este în principiu un dispozitiv în care materialul de detecție este în același timp și sursa de încălzire. Senzorul este fabricat prin sinterizarea unor bile de alumină activă, poroasă, cu anumite cantități de catalizator (Pt , Pd , Rh) cu dispersie mare. Fiecare din bile este montată pe o bobină (spirală)⁵¹.

Gazul combustibil reacționează cu catalizatorul și arde pe spirala de platină, care este încălzită la $400\text{-}500^\circ\text{C}$ prin trecerea unui curent electric prin ea. Din căldura degajată la combustia gazului rezultă creșterea ulterioară de temperatură a elementului de detectare (spirală de platină), având drept consecință creșterea rezistenței sale electrice. Deci, creșterea de rezistență este corelată cu concentrația gazului inflamabil^{52,53}.

Platina a fost aleasă datorită creșterii mari de rezistență la creșterea temperaturii, ca și pentru durabilitatea sa în timp. Senzorii cu catalizatori suportați sunt mai sensibili la C_4H_{10} decât la CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO sau H_2 , fiind de aceea folosiți mai mult la detectarea scurgerilor de gaze din instalații sau a poluării atmosferei orașelor. Unii oxizi ai metalelor tranziționale pe bază de pământuri rare, având structură perovskitică (de exemplu LnCu_2O_4 , LnMnO_3 , LnFeO_3 , LnCrO_3) s-au dovedit de asemenea sensibili la metanol sau etanol^{54,55,56,57}.

VII.2.2 Senzori de gaz pe bază de semiconductori

Adsorbția unei specii gazoase pe o suprafață semiconductoare produce apariția unor stări de suprafață; în consecință, proprietățile electrice ale acestor suprafețe se schimbă ca urmare a adsorbției și/sau reacției^{58,59,60,61,62}. Inițiat cu lucrarea ce menționa posibilitățile de senzor ale unui strat subțire de ZnO ⁶³ domeniul a cunoscut o dezvoltare

extraordinară, în privința găsirii și comercializării sistemelor pentru detecția unor gaze ca CO , CO_2 , H_2 , H_2O , NH_3 , SO_x , NO_x . În tabelul VII.3 sunt prezentate câteva exemple de materiale folosite ca senzori și domeniile de temperatură optime pentru utilizarea lor.

Tabelul VII.3. Exemple de senzori pe baza de oxizi semiconductori⁵¹

Gazul receptat	Compoziția catalizatorului	Domeniul de temperatură de funcționare (°C)
NO_x	TiO_2 cu Al, Ga, Sc, In	450
NO_x	WO_3	300
H_2	SnO_2 (tip Figaro)	300-400
H_2	TiO_2	25-300
CO , CH_4	SnO_2 (tableta)	200-300
CO , CH_4	$\text{SnO}_2 + \text{Pd}$ (tip Figaro)	350
CO , H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	SnO_2	100-500
CO	SnO_2 cu Al sau Sb	200-400
CO	$\text{Pt/SnO}_2/\text{In}$	40-90
CO	SnO_2 dopat cu Pd	200
CO_2	$\text{SnO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$	400
CO_2	BaMO_3 (M=Ti, Sn)/oxid de Cu, Pb, Ba, Ca	800

O analiză a oxizilor semiconductori folosiți la construcția senzorilor indică faptul că sunt preferați semiconductorii de tip n . Aceasta și pentru că mulți din semiconductorii de tip p sunt relativ instabili și au o tendință relativ mare de a schimba oxigenul din rețea cu mediul ambient (aer). Dintre senzorii cei mai frecvent studiați, cei pe bază de ZnO , SnO_2 și TiO_2 s-au bucurat de o atenție specială.

În particular, au fost făcute eforturi pentru a îmbunătăți selectivitatea, sensibilitatea și caracteristicile răspunsului prin modificarea

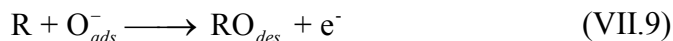
suprafețelor catalizatorilor semiconductori prin doparea cu alți cationi (tabelul VII.3).

Principiul de lucru al senzorilor pe bază de semiconductori folosește conceptul ca rezistență superficială și rezistența intergranulară a oxizilor semiconductori este influențată atât de adsorbția de oxigen, cât și de adsorbția unor specii gazoase cu caracter reducător. Tehnica tipică de măsură pentru senzori pe bază de oxizi metalici este măsurarea conductanței sau rezistenței.

Conducția globală a unui element senzitiv, este determinată de efectele provocate de reacția de suprafață, de procesele de transfer de sarcină cu straturile materialului semiconductor și de mecanismul de transport de la un electrod la celălalt prin intermediul stratului sensibil⁶³, (acesta din urmă putând fi influențat de efecte de electrod). Este general acceptat că efectul ionosorbției de oxigen sub forma speciilor O^{2-} și respectiv O^- are ca rezultat formarea unui strat de suprafață încărcat negativ și creșterea rezistenței superficiale. Se consideră că, gaze reducătoare ca CO , hidrogen sau hidrocarburi vor reacționa cu ionii de oxigen de pe suprafață, eliberând electroni (efectul de senzor) care se vor întoarce în banda de conducție. Treapta de “traducere” adică transformarea acestui transfer de sarcină într-o scădere de rezistență depinde de morfologia stratului. Rezultatul este că, pentru chiar aceeași chimie a suprafeței, dependența rezistenței senzorului de concentrația gazului reducător poate fi foarte diferită pentru straturi compacte sau poroase^{42,63}. Deci, modul de structurare al materialului (straturi subțiri, pulberi presate, sinterizate, sau în contact superficial) poate reprezenta zona de limitare maximă a conducției. Schimbarea de conductanță ca urmare a contactului cu amestecul studiat depinde într-o mare măsură de starea fizică a elementului sensibil⁵¹. Astfel, pentru pastile sinterizate, sau pulberi, schimbările de conductanță cele mai mari au loc în zona de contact intergranular; pentru filme, lărgimea stratului sărăcit în purtători poate cuprinde întregul film, iar pentru filmele groase, răspunsul poate fi rezultatul unei combinații de factori.

Conductibilitatea va crește atunci când un agent reducător va fi chemosorbit sau va reacționa cu speciile de oxigen de pe suprafață. Pe un semiconductor de tip p , adsorbția sau/și reacția speciilor reducătoare cu speciile de oxigen de pe suprafață va avea ca rezultat creșterea numărului de sarcini negative în zona superficială, având ca efect creșterea barierei de tip Schottky⁶¹.

Cele de mai sus pot fi ilustrate într-o forma simplificată prin reacțiile:



unde R reprezintă speciile reducătoare, iar indicii *ads* și *des* reprezintă starea adsorbită și respectiv cea desorbită. Mecanismele utilizate apelează în general mai mult la specia O^- ; specia O_{ads}^{2-} este în general instabilă în condițiile de temperatură utilizate, iar specia O_{ads}^{2-} este mult mai puțin reactivă și se poate mai degrabă transforma în oxigen al rețelei, sau în $\text{O}^{-64,65}$.

Deci, prezența gazului reducător produce desorbția oxigenului chemosorbit, eliberarea unui electron și deci creșterea (pentru semiconductori de tip *n*) sau scăderea (pentru semiconductori de tip *p*) a conductibilității electrice.

Trebuie însă arătat că mai există și alte surse ce furnizează oxigen acestor procese, și anume oxigenul din rețeaua catalizatorului oxid și grupările hidroxil ale suprafeței. În primul caz, defectele de rețea (vacante, interstițiali) trebuie să aibă o anumită mobilitate la temperatura de lucru. Procesele în cauză fiind endoterme, vor fi favorizate de temperatura ridicată și de presiunea parțială mică de oxigen din mediul ambient. În al doilea caz, un rol important în mecanismul acțiunii acestor senzori îl are sensibilitatea unor suprafețe de oxid față de adsorbția apei^{42,62,63}.

Într-adevăr, umiditatea remanentă prezintă aproape continuu în atmosfera studiată menține sau chiar produce grupări hidroxil superficiale care interferează în procesul de adsorbție atât al oxigenului cât și al gazului reducător. Este în mod frecvent cazul senzorilor pe bază de SnO_2 ⁶⁶.

Deoarece Co_3O_4 are o structură de spinel, cu ioni de Co^{2+} și respectiv Co^{3+} în centri cu coordinare diferită s-a studiat adsorbția de NO și CO pe acest compus, pentru a identifica diferențele în comportarea celor două tipuri de ioni în chemosorbție și respectiv cataliză. Pentru comparație au fost folosiți alți spineli de cobalt, și anume $\text{Co}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ și respectiv ZnCo_2O_4 . De asemenea, au fost efectuate măsurători de chemosorbție de CO pe doi oxizi de cobalt, unul cu structură de NaCl, cu ioni Co^{2+} în poziții coordonate octaedric, și altul cu structură de tip blendă-wurtzită, cu ioni Co^{2+} în coordinare tetraedrică. Pe Co_3O_4

chemisorbția de NO și CO este foarte asemănătoare, cu cea a NO fiind oarecum mai puternică. NO poate să fie coadsorbit pe o suprafață acoperită cu CO, dar preadsorbția de NO împiedică adsorbția de CO. Chemosorbția CO pe cele două modificări cristalografice ale CoO a arătat că oxidul cu structura de NaCl este activ în chemisorbție, pe când celălalt nu. S-a tras concluzia că ionii de cobalt în coordinare tetraedrică sunt inactivi în chemisorbție, ceea ce explică și inactivitatea compusului de referință CoAl_2O_4 ⁶⁷.

VII.2.3 Senzori de umiditate

Senzorii de umiditate pe bază de oxizi semiconductori au anumite avantaje în comparativ cu alte tipuri de senzori de umiditate, cum ar fi costul scăzut, construcția simplă, și ușurința cu care pot fi plasați în diferite medii. Un senzor ceramic poate detecta umiditatea prin schimbarea rezistenței prin adsorbție de apă, care acționează ca o moleculă donoare de electroni⁶⁸. Când molecule de apă sunt adsorbite pe un oxid semiconductor, conductivitatea crește sau scade, depinzând de faptul că oxidul este semiconductor de tip *n* sau *p*⁶⁹. Abilitatea unui oxid metalic de a “simți” prezența apei depinde de interacțiunea între molecula de apă și suprafața acestui oxid, adică de reactivitatea suprafeței sale. Aceasta la rândul său depinde de compoziția, morfologia și structura sa electronică, determinate și de metoda de preparare. Seki și col.⁷⁰ a raportat utilizarea feritelor (semiconductori de tip *n*) drept senzori de umiditate. Vaingankar și col.⁷¹ au studiat proprietățile de senzori de umiditate ale feritelor de Cu și Zn, iar Shimizu și col.⁷² au studiat folosirea feritei de magneziu în același scop, având în vedere rezistența sa electrică ridicată și porozitatea mare. Deoarece efectul are loc în principal pe suprafață, controlul dimensiunii particulelor la nivel nano va fi una din problemele esențiale pentru a crește sensibilitatea acestor materiale. Rezlescu și col.⁷³ au studiat efectul promotor al ionilor de Sn^{4+} și/sau Mo^{6+} asupra feritei de magneziu preparată printr-o tehnică combinată sol-gel și autocombustie⁷⁴.

Această metodă are câteva avantaje, cum ar fi posibilitatea de amestecare omogenă, la scara atomică, un control foarte precis al stoichiometriei (deoarece nu este implicată nici o treaptă de filtrare) și necesită timpi scurți de preparare.

Cele mai bune rezultate s-au obținut pentru compoziția $\text{Mg}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$, a cărei rezistență electrică se schimbă cu trei ordine de mărime atunci când umiditatea relativă a crescut de la 11% la 98%, având

și timpul de răspuns cel mai scurt. Autorii sugerează că efectul promotor al ionului de staniu asupra feritei de magneziu este legat de modificări de porozitate și facilitarea formării particulelor de dimensiuni nanometrice.

O serie de alte ferite au mai fost raportate ca având proprietăți de senzori de umiditate, cum ar fi: CdFe_2O_4 ⁷⁵ pentru etanol, NiFe_2O_4 pentru clor⁷⁶ sau pentru acetonă⁷⁷, MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Cu, Zn, Cd, Mg}$)⁷⁸. Aceste serii de ferite au fost preparate prin coprecipitare, obținându-se suprafețe specifice foarte mari, de ordinul $40\text{--}80\text{ m}^2/\text{g}$ ⁷⁸. Materialele au fost testate în privința proprietăților lor de senzor pentru CO , H_2 , gaze petroliere lichefiate, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ și C_2H_2 . Sensibilitatea a depins în mod specific de compoziția chimică a feritei și de gazul testat, dar toate compozițiile s-au dovedit mai sensibile la C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sau gazul petrolier lichefiat decât la H_2 sau CO . Sensibilitatea a avut tendința de a scădea în ordinea $\text{MgFe}_2\text{O}_4 > \text{CdFe}_2\text{O}_4 > \text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4$, ordine care de fapt coincide cu ordinea de creștere (respectiv scădere) a suprafețelor specifice (respectiv dimensiunilor de particule). După cum se vede, ferita de nichel a fost mult studiată pentru proprietățile sale de senzor. Printre altele, au fost investigate proprietățile sale în cazul gazelor petroliere lichefiate⁷⁹. Astfel, un studiu comparativ privind proprietățile de senzor ale nanoparticulelor sintetizate prin metoda hidrotermală ca și prin tehnica micelilor inverse a indicat o mai mare sensibilitate la o temperatură de operare mai joasă a probelor obținute prin prima tehnică. Acest rezultat a fost atribuit prezenței unui număr mai mare de vacanțe anionice în ferita de nichel sintetizată prin procedeul hidrotermal. În schimb viteza de răspuns a fost mai mare în cazul probei obținută prin tehnica micelilor inverse, în parte din cauza temperaturii de operare mai ridicate. Prin încorporarea paladiului temperatura de operare a fost considerabil coborâtă în ambele probe.

VII.3. Ferite de cobalt – catalizatori de oxidare și senzori catalitici

În cercetările efectuate de noi am încercat să realizăm un studiu comparativ privind efectul metodei de preparare, al compoziției ca și al istoriei termice asupra proprietăților catalitice și electrice ale unor ferite de cobalt.

Într-o primă etapă, am studiat proprietățile catalitice ale feritei de cobalt de compoziție stoechiometrică CoFe_2O_4 preparată prin două metode și anume:

- a) prin metoda ceramică, adică prin reacția în stare solidă la

900°C 5 ore în aer a oxizilor componenți Fe_2O_3 (Riedel de Haen) și Co_2O_3 (BDH) în proporție stoechiometrică (marcată în grafice cu **CoFe₂O₄**);

b) prin metoda combustiei unui precursor de tip citrat. În acest caz precursorul, ce conține citratul cationilor în proporțiile necesare compoziției stoechiometrice a fost calcinat 3h la 300°C, 3h la 500°C și 3h la 650°C; un set de probe a fost extras după această calcinare (seria **A-IV**); proba **A-IV** a fost supusă unei măsurători DTA-TG, pentru a se urmări efectele legate de transformarea componentelor la încălzire. Pe baza acestor informații, ulterior, același material a fost calcinat la 850°C timp de 9,5h (seria **A-V**) și apoi o parte din acesta a fost calcinat 8h la 950°C (seria **A-VI**).

Pentru a putea efectua o comparație realistă cu probele obținute prin metoda ceramică, s-a selecționat pentru măsurători electrice și de activitate catalitică în condiții “operando”, folosind tehnica treptelor diferențiale ferita obținută cu conținutul de cobalt și fier conform compoziției stoechiometrice, după calcinarea la 950°C (abreviată ca **A-VI-1**).

VII.3.1 Testarea activității catalitice

Activitatea catalitică a acestor ferite a fost testate în două variante și anume:

(i) În sistem dinamic, folosind 0,7cm³ de catalizator (proba **A IV-3**) într-un reactor integral, la un timp de contact de 1,3s, într-un amestec propena:aer – 1:22. Analiza produșilor s-a făcut pe un cromatograf de gaze atașat on-line, folosind două coloane paralele cu umplutură, Porapak Q (ce permite analiza CO_2 , a propenei nereacționate, ca și a produșilor de oxidare parțială, adică aldehide saturate și nesaturate) și respectiv o coloană de site moleculare (ce permite analiza CO ca și a oxigenului nereacționat). Amestecul de reacție a fost introdus de la temperatura camerei, reactorul fiind încălzit progresiv până la debutul reacției catalitice; temperatura de start a reacției catalitice este stabilită prin detecția produșilor (în principal a oxizilor de carbon) în gazul de ieșire. Acest tip de test a fost efectuat pentru proba **A IV-1**, calcinată la 650°C;

(ii) Într-o altă serie de măsurători, activitatea catalitică s-a determinat în cadrul protocolului de lucru aplicat pentru măsurătorile de conductibilitate electrică, folosind tehnica treptelor diferențiale (TTD) dezvoltată în colectivul nostru^{66,80,81,82} (vezi descrierea în detaliu la secțiunea de măsurători electrice)

Conversia (C%) a fost calculată folosind relația:

$$C(\%) = \frac{\text{nr.moli de } C_3H_6 \text{ (sau CO) transformați}}{\text{nr.moli de } C_3H_6 \text{ (sau CO) intrați}} \times 100 \quad (\text{VII.10})$$

iar selectivitatea pentru un anumit produs s-a calculat din relația:

$$S(\%)_p = \frac{\text{nr.moli de } C_3H_6 \text{ (sau CO) transformați în P}}{\text{nr.moli de } C_3H_6 \text{ (sau CO) transformați}} \times 100 \quad (\text{VII.11})$$

VII.3.2. Măsurarea proprietăților electrice

Măsurarea proprietăților electrice/dielectrice s-a efectuat *in situ*, în condiții “operando” (adică în condițiile experimentului catalitic, în flux de gaz și la presiunea atmosferică), într-o celulă construită special pentru a permite aceste măsurători în pulberi⁶⁶. Ea constă din doi cilindri coaxiali de tantal înțolbiți într-un tub de sticlă Pyrex, și sprijiniți pe o frită. Pulberea de catalizator umple spațiul dintre electrozi. Celula reprezentată în Fig. VII.1 poate fi asimilată și cu un condensator cilindric, cu pulberea oxidică drept dielectric.

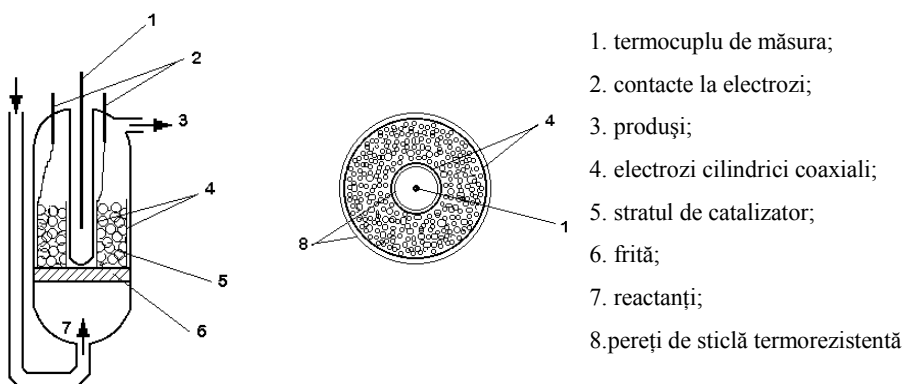
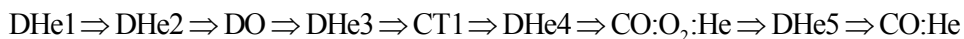


Fig. VII.1. Celula de reacție pentru măsurarea conductibilității/capacității pulberilor în condiții “operando”

Gazul este alimentat de la baza reactorului, gazul de ieșire fiind cuplat la un cromatograf de gaze atașat on-line ceea ce permite monitorizarea permanentă a compoziției gazelor de intrare/ieșire, inclusiv la purjarea amestecurilor destinate testului catalitic. Încălzirea se face în

regim linear de temperatură. Deoarece reacția de oxidare este exotermă, măsurarea temperaturii efective de lucru se face cu un termocuplu localizat în centrul patului de catalizator. Variațiile de conductibilitate electrică/capacitate se măsoară cu o punte RLC la frecvență fixă de 1592 Hz folosind un circuit echivalent G-C în paralel.

Măsurătorile de conductibilitate electrică s-au realizat folosind tehnica treptelor diferențiale (TTD)^{66,81}, care permite urmărirea dinamicii suprafeței ca urmare a interacției cu atmosfera gazoasă în condiții “operando”, adică în condițiile reale de lucru. Tehnica treptelor diferențiale constă în mod esențial din ciclarea termică succesivă a aceleași probe sub forma de pulbere de granulație bine definită (în acest caz 0,25 – 0,50 mm) în diferite atmosfere de gaz, ce sunt schimbate conform unui anumit protocol. În cazul de față, ciclurile au fost efectuate în ordinea:



unde DHe reprezintă heliu uscat, DO oxigen uscat, CT1 amestecul de reacție $\text{C}_3\text{H}_6\text{:aer} = 1:22$ folosit pentru testul catalitic în reacția de oxidare a propenei, $\text{CO:O}_2\text{:He}$ amestecul folosit în testul de oxidare a CO, iar CO:He este amestecul folosit pentru a urmări interacția directă a monoxidului de carbon cu suprafața feritelor de cobalt.

Interpretarea rezultatelor se face calitativ, prin compararea curbelor obținute într-un anumit ciclu cu cele din ciclul următor ca și din cel ulterior.

De menționat că în condițiile experimentului (la 1592 Hz) adsorbția apei, un dipol cu constantă dielectrică ridicată determină, așa cum am arătat mai sus, scăderea înălțimii barierelor intergranulare de tip Schottky și deci creșterea conducției. Acest fenomen are loc și pe fondul suprapunerii peste efectele de tip electronic a conducției protonice prin mecanism de tip vehicul^{81,82}. Creșterea conductibilității/capacității prin încălzire indică mobilizarea vehiculelor protonilor (specii H_3O^+) în timp ce scăderea marchează scăderea numărului de vehicule (dipoli mobili ai apei) prin desorbție. Acest fenomen este mai ales vizibil în măsurarea variațiilor de capacitate și în calculul constantei dielectrice derivată din aceste valori.

Ca un exemplu, prezentăm mai jos informațiile ce se pot obține prin această tehnică în cazul probei de ferita CoFe_2O_4 obținută prin reacția în stare solidă la 900°C a amestecului de oxizi (Co_2O_3 și respectiv Fe_2O_3).

Analiza prin difracție de raze X a arătat că aceasta a prezentat structura de spinel invers anticipată. Însă, măsurătorile de conductibilitate electrică ca și cele de capacitate au indicat pentru această probă o comportare fluctuantă, care sugerează o structură incomplet definitivă și posibile urme de oxizi nereacționați, probabil fin dispersați acționând ca impurități.

Astfel, așa cum se vede din analiza datelor de variație a conductibilității electrice cu temperatura ciclările termice succesive în atmosferă inertă sau în oxigen indică o comportare de semiconductor de tip n , cu o posibilă tranziție de fază în zona de temperatură între 140 - 180°C (în DHe1 și mai puțin evident în DO) efect ce se deplasează la temperatură mai ridicată după oxidare.

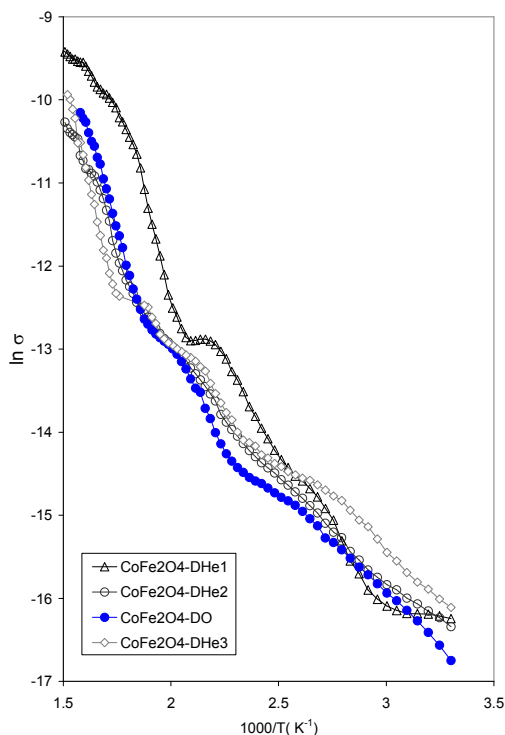


Fig. VII.2. Reprezentarea de tip Arrhenius a variației conductibilității electrice în heliu sau oxigen uscat

La testul catalitic efectuat în prezența propenei (un reactant cu proprietăți reducătoare), curba de tip Arrhenius urmează același trend, dar testul ulterior în DHe4 indică modificări substanțiale în comportarea suprafeței. Așa cum se poate vedea din Fig. VII.3, schimbarea de pantă în curba de tip Arrhenius în DHe4 are loc la 145°C, indicând această temperatură ca o temperatură critică pentru materialul studiat

De remarcat că valorile foarte ridicate ale conductivității în DHe4 sunt asociate cu evoluția în efluent la încălzire a unei mari cantități de apă, ca și cu apariția de CO₂ la temperaturi mai ridicate, ceea ce indică faptul că la interacția cu amestecul de reacție suprafața s-a contaminat cu specii derivate de la hidrocarbură (posibil de tip carbonat/carboxilat sau precursori ai cocsului). Din acest motiv, în urma acestei observații proba a fost tratată înaintea ciclului următor cu oxigen la 400°C timp de 100 minute până la dispariția CO₂ din efluent.

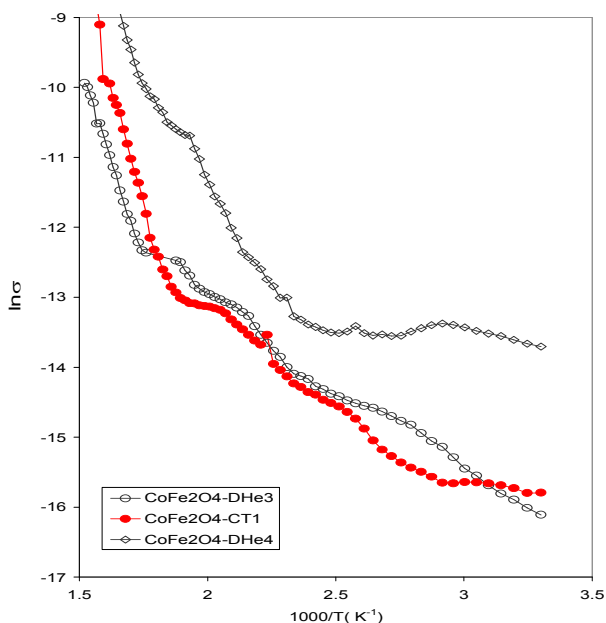


Fig. VII.3. Curbe de tip Arrhenius pentru variația conductibilității electrice cu temperatura ca urmare a testului catalitic în amestec propenă: aer 1:22 pentru proba de ferită de cobalt stoichiometrică preparată prin metoda ceramică

Măsurarea simultană a capacității pulberii în aceste condiții indică o comportare foarte specială în cazul ciclului DHe4 unde vârful cu maximum la 350°C este asociat cu desorbția de pe suprafața a unor dipoli mobili (cum ar fi apa chemosorbită)^{81,82} (Fig. VII.4). Testul în prezența CO ca și comportarea în ciclurile următoare a indicat valori fluctuante, chiar cu oscilații, datorate proceselor de reducere/reoxidare implicate de mecanismul Mars van Krevelan. Această comportare, relativ neobișnuită în condițiile în care testul catalitic se desfășoară până la maximum 400 °C, pe când proba a fost calcinată la 900 °C, este încă o indicație privind structura incomplet definitivată și posibile urme de oxizi nereacționați ca impurități, fin dispersați în matricea de spinel.

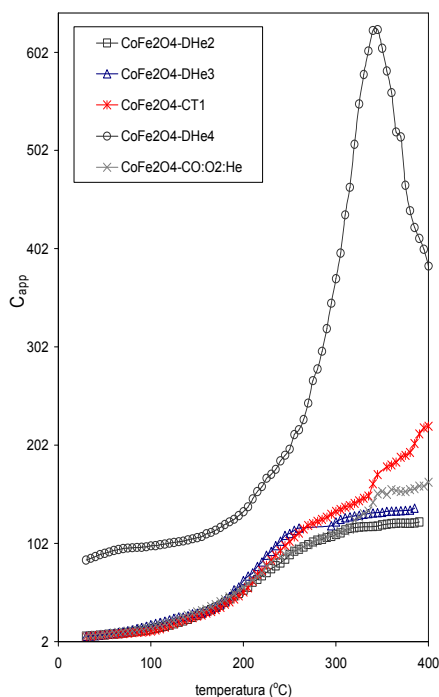


Fig.VII. 4. Variația cu temperatura a capacității aparente C_{app} a probei CoFe_2O_4 în diferite atmosfere

În acest context, pentru proba **A VI-1** obținută prin combustie comportarea este mult diferită (Figurile VII.5, VII.6). Astfel, așa cum se poate observa din Fig. VII.5, curbele Arrhenius prezintă în cazul acestei

probe un minim pronunțat la aproximativ 100 °C ca și un palier ce începe după 200°C (vezi curba în DHe1).

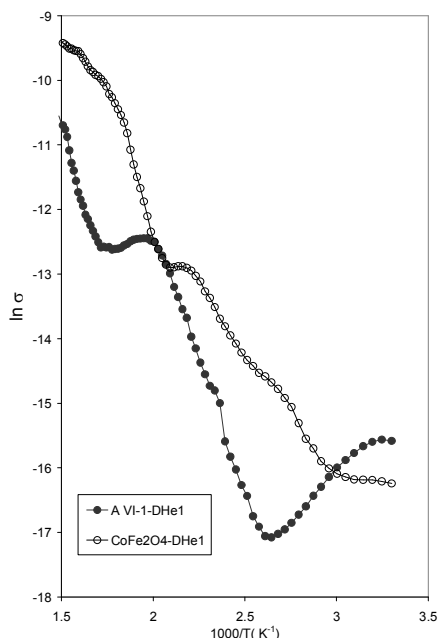


Fig. VII.5. Comparație între curbele Arrhenius ce descriu variația conductibilității electrice în heliu uscat pentru ferita de cobalt preparată prin metoda ceramică (CoFe₂O₄) și pentru cea preparată prin combustie (A VI-1)

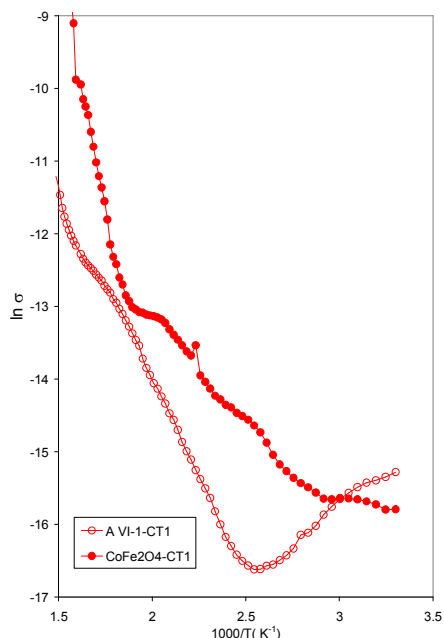


Fig. VII.6. Comparație între curbele Arrhenius ce descriu variația conductibilității electrice în testul catalitic în propenă: aer 1:22 pentru ferita de cobalt preparată prin metoda ceramică (CoFe₂O₄) și cea preparată prin combustie (A VI-1)

Acest aspect al curbelor se pastrează în practic toate cazurile (vezi Fig. VII.6). În continuare s-au comparat proprietățile unor probe preparate prin combustie, și respectiv prin coprecipitare (probe abreviate ca **CoFe₂O₄c650** și **CoFe₂O₄cp**) ca și efectul substituției parțiale a fierului cu mangan (**CoMn_{0,25}Fe_{1,75}O₄c650** și **CoMn_{0,2}Fe_{1,8}O₄cp**) unde indicativul **c** se refera la probe preparate prin combustie iar indicativul **cp** la probe preparate prin coprecipitare. Au fost studiate probe calcinate la temperaturi mai joase, când suprafața specifică a probei este mai ridicată.

Analiza prin difracție de raze X a indicat următoarea compoziție de faze pentru probele preparate prin combustie calcinate la 650 °C – tabelul VII.4:

Tabelul VII.4. Analiza prin difracție de raze X a probelor preparate prin combustie

Proba	Compoziția de faze	Parametrii de rețea	Dimensiuni de cristalite
CoFe₂O₄c650	Spinel – 68,6%	Spinel – 8,3619	Spinel ~ 57 nm
	Co ₃ O ₄ - 31,4%	Co ₃ O ₄ – 8.1332 Å	Co ₃ O ₄ ~ 37nm
CoMn_{0,25}Fe_{1,75}O₄c650	Spinel – 87,7%	Spinel – 8.3539	Spinel ~ 44 nm
	Co ₃ O ₄ – 12,3%	Co ₃ O ₄ – 8.0968Å	Co ₃ O ₄ ~ 31nm

După cum se poate vedea, în bună relație cu observațiile prezentate anterior, prin calcinarea la temperatură mai joasă (utilă pentru a obține probe cu suprafețe specifice mai mari, necesare în cataliză) nu s-a realizat conversia totală a reactanților în ferita cu structură spinelică. În prezența manganului, procentul de oxid de cobalt nereacționat, în aceleași condiții de preparare este mai mic. Având în vedere că s-a plecat de la anumite proporții stoechiometrice, existența oxidului de cobalt nereacționat indică indirect că o parte a fierului introdus este de asemenea nereacționat. La faza actuală nu a fost posibil a se detecta dacă procentul de fier nereacționat este înglobat în structura de spinel sub forma unei ferite de cobalt cu exces de fier sau sub forma unei soluții solide între această ferită și magnetită (care are același tip de structură).

Energiile de activare ale conducției, calculate pentru porțiunea liniară de temperatură înaltă în cazul unora din probe pentru diferite atmosfere sunt prezentate în tabelul VII.5.

Tabelul VII.5. Energiile de activare ale conducției probelor de ferite în diferite atmosfere*

Proba	DHe1 (eV)	DO (eV)	CO:O ₂ :He (eV)	DHe5 (eV)	CO:He (eV)	DHe6 (eV)
CoFe₂O₄c650	0.79±0.05 (280-345)	0.56±0.08 (265-380)	0.65±0.05 (280-400)	0.67±0.03 (280-365)	1.22±0.09 (280-335)	0.65±0.07 (280-375)
CoMn_{0.25}Fe_{1.75}O₄c650	0.62±0.3 (190-310)	0.58±0.11 (210-305)	0.73±0.05 (290-375)	0.66±0.03 (205-315)	0.70±0.10 (190-280)	0.66±0.09 (250-370)
CoFe₂O₄cp (900°C)	0.5±0.005 (305-350) 0.77±0.01 (355-395)	0.7±0.03 (315-395)	0.76±0.07 (315-400)	0.31±0.02 (195-300) 0.83±0.04 (330-390)	1.21±0.08 (305-400)	1.0±0.04 (315-395)

*- valorile din paranteze indică domeniul de temperatură pentru care s-a efectuat calculul energiei de activare

Se poate vedea că valorile măsurate pentru energiile de activare la temperatură înaltă ale feritelor menționate sunt în general comparabile, excepție făcând proba obținută prin coprecipitare care prezintă în general valori mai ridicate. În amestecul de reacție stoechiometric pentru oxidarea monoxidului de carbon (CO:O₂:He – 5:2,5:92,5) valorile energiei de activare a conducției sunt între 0,65 și 0,76eV. În schimb, în amestecul reducător CO:He (5:95) în cazul feritei de cobalt valorile sunt mult mai ridicate (1,2eV), și în cazul probei obținută prin coprecipitare o valoare ridicată se înregistrează și în ciclul următor în heliu (DHe6). Această comportare recomandă și folosirea acestor ferite ca materiale pentru senzori pentru monoxidul de carbon.

Fig. VII.7 prezintă o comparație între curbele de tip Arrhenius măsurate în timpul reacției de oxidare a CO în amestecul de reacție cu oxigen pentru proba de ferită stoichiometrică obținută prin coprecipitare și cea obținută prin combustie (A-VI-1). Se poate observa că deși există diferențe de comportament între probe atât la temperatură joasă, cât și la temperaturi înalte, valorile măsurate între 170 și 280°C sunt practic identice. Aceeași comportare se regăsește și în cazul reducerii în amestec CO:He. Diferențele remarcate sunt o indicație că, la nivel microscopic, există diferențe în structura de defecte a probelor, generate de metoda

diferită de preparare și insesizabile la scara metodelor de caracterizare folosite.

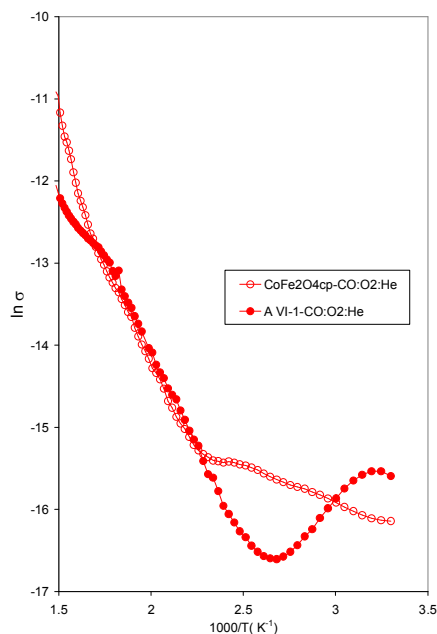


Fig. VII.7. Comparație între variația conductibilității electrice a probelor **CoFe₂O₄cp** (obținută prin coprecipitare și respectiv **A VI-1** (obținută prin combustie)

Proba de ferită de cobalt cu mangan a prezentat valori ale conductibilității electrice mai mari și în același timp, mai fluctuante la ciclările termice succesive în inert. Ca urmare a ciclărilor repetate valorile conducției celor două probe se apropie. Tratatamentul cu oxigen (care indică comportament de semiconductor de tip *n*) aduce conducția ambelor probe în limite de valori similare.

Același lucru se observă și în amestec CO:O₂:He, unde practic valorile conducției sunt identice.

În Fig. VII.8 este prezentată o comparație între cele două probe obținute prin coprecipitare – **CoFe₂O₄** și respectiv **CoMn_{0.2}Fe_{1.8}O₄** în heliu uscat, iar în Fig. VII.9 în oxigen uscat ca și în amestecuri CO:O₂:He. În schimb, diferențierea între cele două probe apare evidentă în condiții reducătoare (5% CO în He). În acest caz, cele două probe se diferențiază evident, ferita ce conține și mangan având evident o reductibilitate mai mare. Pe de altă parte, deoarece la reluarea în DHe6 valorile obținute sunt

apropiate, și mai joase decât în prezența CO, se poate afirma că suprafața redusă se restructurează la răcire, prin migrația ionilor de oxigen din bulk. Ambele observații indică faptul că mobilitatea oxigenului rețelei **CoMn_{0,25}Fe_{1,75}O₄c650** este mai mare decât cea a echivalentului său fără Mn.

De remarcat de asemenea că în cazul ambelor probe, curbele de reducere în CO:He prezintă o schimbare de alură, mai evidentă în ciclurile CO:He (la 280 °C) și în DHe6 (la 325 °C), indicând de asemenea tranziții de fază la această temperatură.

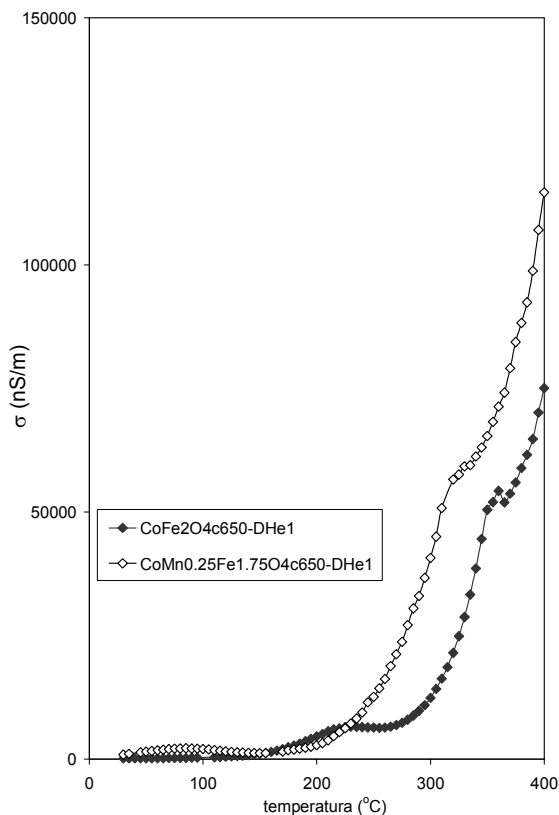


Fig. VII.8. Comparație între probele **CoFe₂O₄c650** și **CoMn_{0,25}Fe_{1,75}O₄c650** la ciclarea în heliu uscat

Cele două probe se comportă similar peste 280°C, dar conductibilitatea probei dopate cu Mn este mai mare decât cea a feritei stoechiometrice pe tot intervalul de temperatură studiat. Aceasta este o

bună indicație privind rolul defectelor structurale create de prezența manganului în rețeaua cationică a spinelului invers.

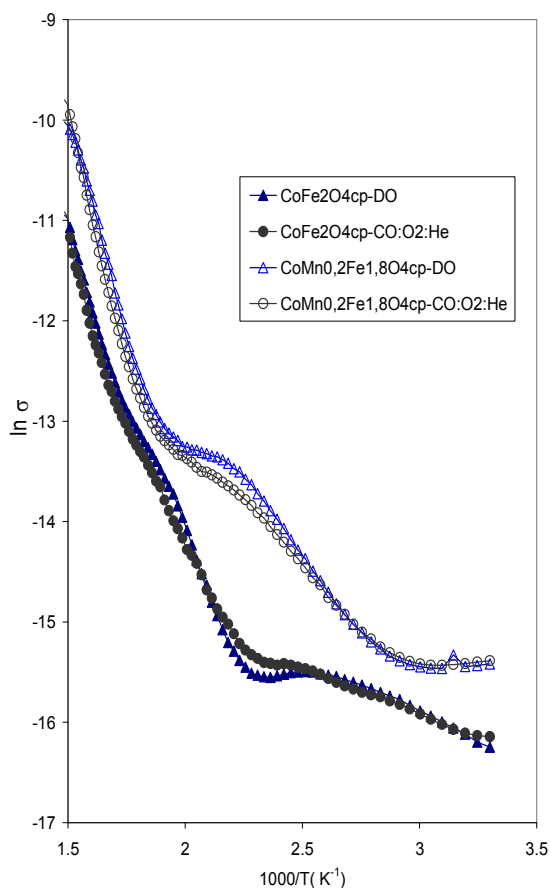


Fig. 9. Comparație între CoFe_2O_4 și $\text{CoMn}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ în amestecuri ce conțin oxigen

VII.3.3 Activitatea catalitică a unor ferite de cobalt. Rolul metodei de preparare și al compoziției chimice

Activitatea catalitică în reacția de oxidare a monoxidului de carbon s-a determinat în intervalul de temperatură 20-400 °C, în amestec $\text{CO}:\text{O}_2:\text{He} - 5:2,5:92,5$. Rezultatele pentru câteva din feritele studiate de noi sunt prezentate comparativ în Fig. VII.10.

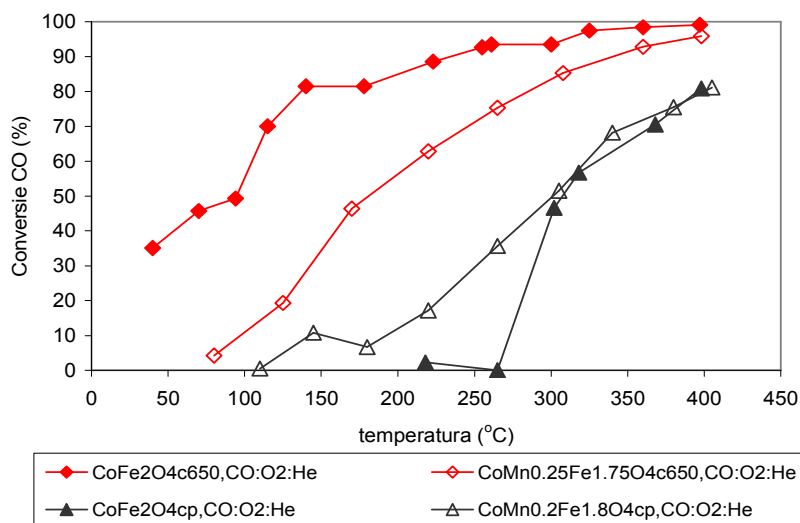


Fig. VII.10. Conversia monoxidului de carbon în funcție de temperatură pentru feritele de cobalt și feritele de cobalt și mangan în amestec ce conține oxigen

Așa cum se poate vedea, cele mai active în această serie de probe sunt cele obținute prin combustie și calcinate la 650 °C, care oxidează CO la CO₂ chiar de la temperaturi sub 100 °C. Dintre acestea două, proba cu compoziție CoFe₂O₄ este cea mai activă, cu conversii de peste 30% la temperatura camerei și care ating practic 100% la 400 °C. Acest rezultat se poate explica prin prezența, pe lângă structura de spinel, a unei proporții mari (peste 30%) de Co₃O₄ fiind cunoscut faptul că această fază este activă în oxidarea monoxidului de carbon. În Fig. 11 sunt prezentate datele măsurate privind conversia CO în absența oxigenului în faza de gaz. Se poate observa că în cazul feritelor obținute prin combustie, valoarea conversiei CO rămâne destul de ridicată (peste 80% în cazul feritei cu mangan) chiar în absența oxigenului gazos, ceea ce indică în mod evident implicarea oxigenului rețelei în formarea produsului de oxidare.

Debutul activității de oxidare devine evident peste 150 °C, atingând valori semnificative peste 300 °C. Acest comportament se regăsește și în amestecurile CO:He (adică în absența oxigenului în faza gazoasă – Fig. VII.11). Aceasta indică o mare mobilitate a oxigenului rețelei, care participă la reacția de oxidare, suprafața oxidică fiind astfel redusă. Acest lucru este confirmat de valorile conductibilității electrice, care indică clar reducerea suprafeței la încălzirea în amestecul CO:He. În același timp, în prezența oxigenului gazos în general probele apar stabile, ceea ce sugerează că viteza de reducere, respectiv reoxidare (etape ale mecanismului Mars-van Krevelan⁸) sunt comparabile.

Activitatea mai mare în absența oxigenului gazos o au de asemenea probele obținute prin combustie; aceasta se explică mai ales prin calcinarea acestor probe la temperaturi mai coborâte – aceasta determină obținerea unor suprafețe specifice mai mari, ca și o structură a spinelului mult mai defectată, ceea ce are ca efect o mobilitate mult mai mare a oxigenului rețelei. De reținut și faptul că aceste probe sunt sisteme bifazice “impurificate” cu Co_3O_4 .

Este știut că sistemele multifazice, mai ales dacă au rețele cristalografice înrudite și interfețe coerente sunt mai active în cataliza de oxidare decât sistemele monofazice, și aceasta se explică prin aceea că în zona interfacială sunt favorizate din punct de vedere termodinamic transferul speciilor de oxigen între faze; acest lucru împiedică reducerea ireversibilă a suprafeței, care se poate reface rapid prin migrația oxigenului din fazele învecinate.

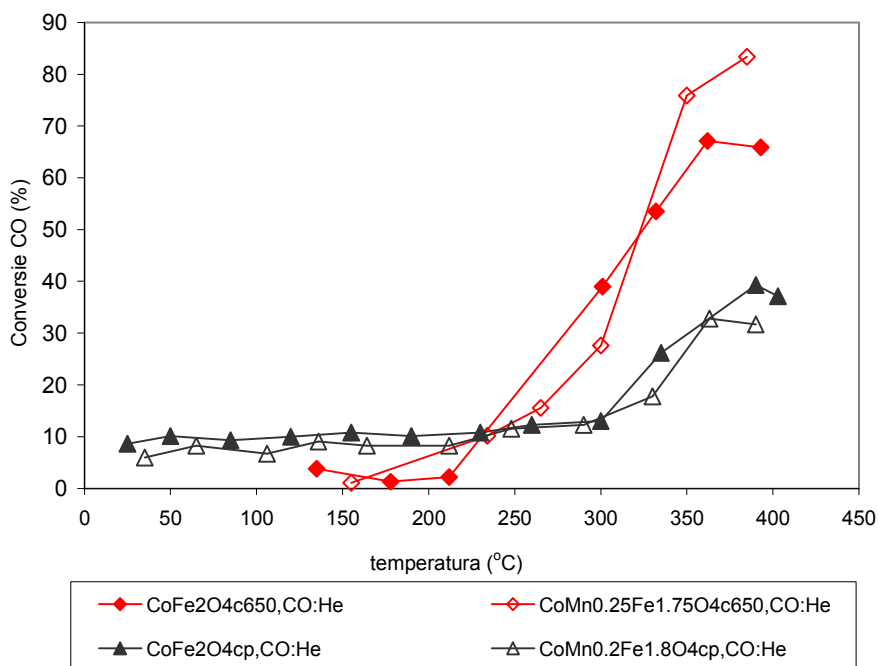


Fig. VII.11. Conversia monoxidului de carbon în funcție de temperatură în absența oxigenului gazos

VII. 3.4. Proprietăți de senzor ale unor ferite de cobalt

O parte din măsurătorile de conductibilitate electrică efectuate pe aceste probe au avut drept scop identificarea proprietăților de material pentru senzori ale acestor ferite de cobalt. Astfel, în Fig.VII.12 este prezentată comparativ variația conductibilității electrice a probelor în inert uscat și în oxigen uscat. Se poate observa o scădere evidentă a conductivității (creșterea rezistenței) a celor două probe calcinate la 650°C în prezența oxigenului gazos, în conformitate cu comportarea lor de semiconductori de tip *n*. Efectul este mai pronunțat în cazul feritei de compoziție stoichiometrică. Totodată, aceeași ferită prezintă evident o sensibilitate pentru adsorbția de apă la temperaturi coborâte (vezi maximele localizate la 150°C) ceea ce indică posibila folosire a acestor probe la senzori de umiditate. Acest aspect însă necesită investigații ulterioare.

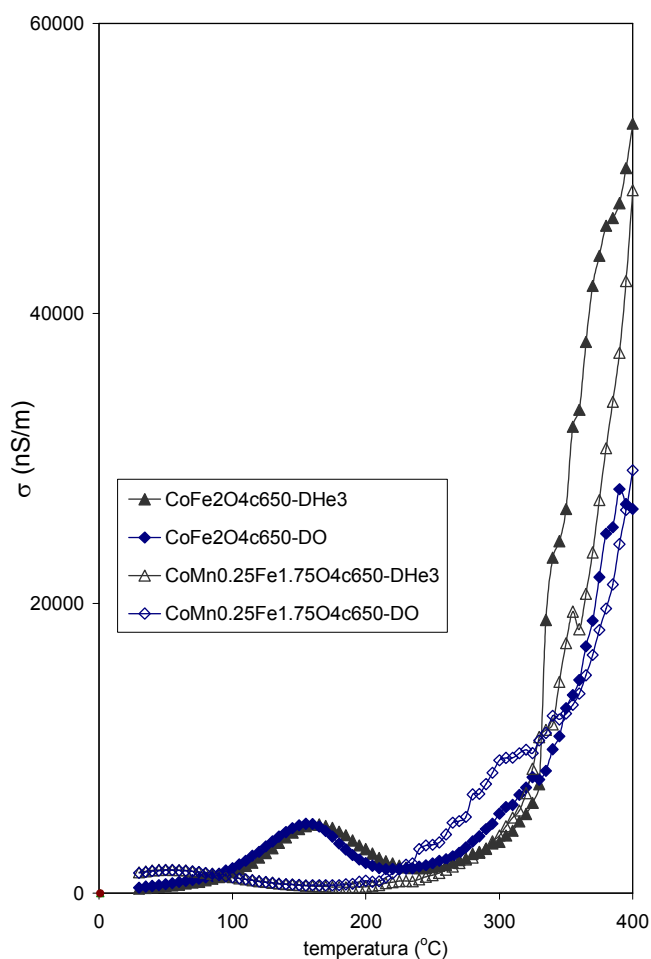


Fig. VII.12. Comparație între probele $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{c650}$ și $\text{CoMn}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_4\text{c650}$ la tratarea cu oxigen.

Aceeași probă(ferita “stoechiometrică”) prezintă un răspuns considerabil, cvasiliniar la prezența CO în absența oxigenului gazos începând cu 200°C (Fig. VII.13). Efectul este de asemenea mai mare decât în cazul feritei de cobalt cu mangan, unde acest răspuns începe de la 275°C, iar modificările de conducție măsurate sunt mai mici.

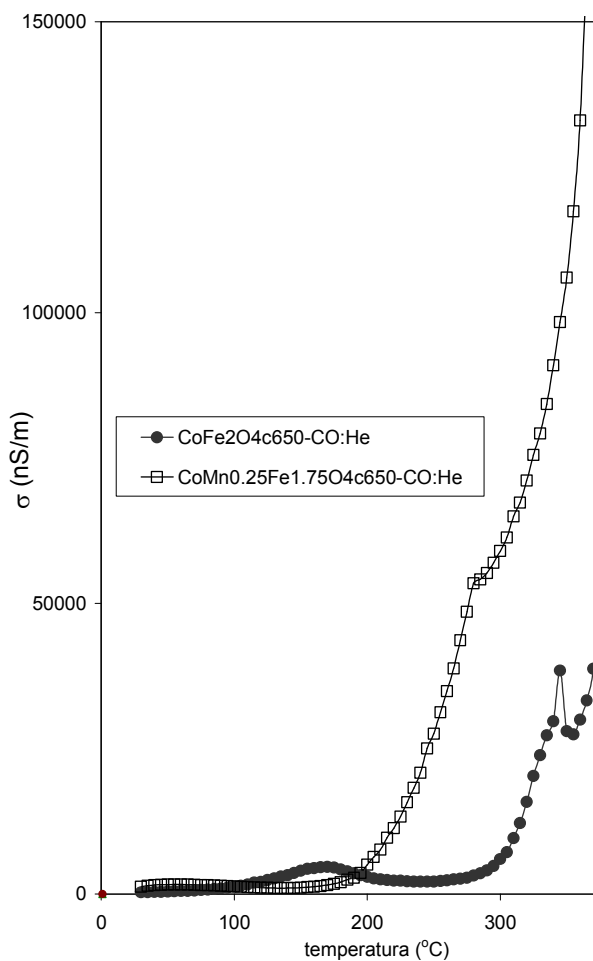


Fig. VII.13. Comparație între probele $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{c650}$ și $\text{CoMn}_{0.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_4\text{c650}$ la tratarea cu CO în absența oxigenului

Toate aceste rezultate recomandă ferita de cobalt stoechiometrică obținută prin combustie și calcinată la 650°C ca posibil material pentru senzori de oxigen și respectiv CO.

BIBLIOGRAFIE

- ¹ F.Zaera, *Progress in Surface Science*, 69, pp. 1, 2001
- ² N.I.Ionescu si M.Caldararu, "Oxidarea selectivă a hidrocarburilor inferioare", Ed. Academiei Romane, 1983
- ³ H.S.Taylor, *Proc.Roy.Soc.A.*, 108, 105, 1925
- ⁴ A.A.Balandin, *Z.Phys.Chem.*, 132, 289, 1929
- ⁵ G.C.Bond, S.Flamerz, R.Shukert, *Discuss Faraday Soc.*, 87, 65, 1989
- ⁶ C.Martin, V.Rives, A.R.Gonzales-Elipé, *J.Catal.*, 114, 473, 1989
- ⁷ A.Bielanski, J.Haber, "Oxygen in Catalysis", Marcel Dekker, N.Y. 1990 cap 2, pp. 43; cap. 3, pp. 79
- ⁸ P.Mars, D.W van Krevelen, *Chem.Eng.Sci.Suppl.*, 3, 41, 1964
- ⁹ H.K.Harold, C.K.Mayfair, *Adv.Catal.*, 33, 159, 1985
- ¹⁰ F.C.Romeizn, *Philipps Res. Rept.*, 8, 304, 1953
- ¹¹ C.S.Naramsimhan, C.S.Swamy, *Appl.Catal.*, 2, 315, 1982
- ¹² A.M.Sundaram, V.Srinivasan, *Phys.Status Solidi A*, 69, K15, 1982
- ¹³ R.K.Datta, R.Roy, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 50, 578, 1967
- ¹⁴ W.Muller, H.Schmaltzried, *Berichte Buns.Phys.Chem.*, 68, 270, 1964
- ¹⁵ G.H.Jonker, *J.Phys. Chem.Solids*, 9, 165, 1959
- ¹⁶ M.R.Kantserova, K.S.Gavrilenco, G.R.Kosmambetova, V.G.II'in, S.N.Orlik, *Theoret. Experiment. Chem.*, 39, 322, 2003
- ¹⁷ Ching-Rong Huang, "Oxygen transfer at cobalt ferrite surface", PhD Thesis, University of Michigan, 1966
- ¹⁸ W.Ronald Cares, J.W.Heightower, *J.Catal.*, 23, 193, 1971
- ¹⁹ N.I.Ionescu, M.Căldăraru, "Heterogeneous Selective Oxidation of Lower Olefins", Ed. Academiei Române, București, 1993, cap.5
- ²⁰ M.Sorescu, L.Diamandescu, A.Grabias, *Mat. Chem. and Phys.*, 83, 354, 2004
- ²¹ I.V.Vasilenko, K.S.Gavrilenco, I.E.Kotenko, O.Kador, L.Ouhab, V.V.Pavlishchuk, *Theoret. Experiment. Chem.*, 45, pp. 353, 2007
- ²² T.Mathew, N.R.Shiju, K.Sreekumar, B.S.Rao, C.S.Gopinath, *J.Catal.*, 210, 405, 2002
- ²³ T.Mathew, S.Shylesh, S.N.Reddy, C.P.Sebastian, S.K.Date, B.S.Rao, S.D.Kurkarni, *Catal.Lett.*, 93, 155, 2004
- ²⁴ K.Sreekumar, T.Mathew, B.M.Devassy, R.Rajgopal, R.Vetrivel, B.S.Rao, *Appl.Catal.A:Gen.*, 205, 11, 2001
- ²⁵ S.Ghorparde, V.S.Darshane, S.G.Dixit, *Appl.Catal.A:Gen.*, 166, 1352, 1998
- ²⁶ A.Auroux, A.Gervasini, *J.Phys.Chem.*, 94, 6371, 1990
- ²⁷ A.Kijenski, A.Baiker, *Catal.Today*, 5, 1, 1989
- ²⁸ C.G. Ramankutty, S.Sugunan, *Appl. Catal A*, 218, 39, 2001
- ²⁹ K.Meguro, K.Esumi, *J.Adhesion Sci.Technol.*, 4, 393, 1990

- ³⁰ D.Cordischi, V.Indovina, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 72, 2341, 1976
- ³¹ R.D.Shannon, *Acta Cryst.* A 32, 751, 1976
- ³² K.Sreekumar, T.Mathew, R.Rajgopal, R.Vetrievel, B.S.Rao, *Catal.Lett.*, 65, 99, 2000
- ³³ J.P.Jacobs, A.Maltha, J.R.Hreintjes, T.Drimal, V.Ponec, H.H.Brongersma, *J.Catal.*, 147, 294, 1994
- ³⁴ K.Lazar, T.Mathew, Z.Koppany, J.Megyeri, V.Samuel, S.P.Mirakjar, B.S.Rao, L.Guczi, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 4, 3530, 2002
- ³⁵ G.F.Goya, H.R.Rechenberg, *Nanostruct.Mater.*, 10, 1001, 1998
- ³⁶ P.B.Pandy, H.H.Josh, R.G.Kulkarni, *J.Mater.Sci.Lett.*, 10, 47, 1991
- ³⁷ Y.S.Zhang, G.C.Stangle, *J.Mater.Res.*, 9, 1997, 1994
- ³⁸ C.Despax, P.Tailhades, C.Baubet, C.Villette, A.Rousset, *Thin Solid Films*, 293, 22, 1997
- ³⁹ S.Tao, F.Gao, X.Liu, O.T.Sørensen, *Mater.Sci and Engn.*, B77, 172, 2000
- ⁴⁰ I.W.C.E.Arends, R.A.Sheldon, *Appl. Catal. A*, 212, 175, 2001
- ⁴¹ L.Menini, M.C.Pereira, L.A.Parreira, J.D.Fabris, E.V.Gusevskaya, *J. Catal.*, 254, 355, 2008
- ⁴² J.F.McAleer, P.T.Moseley, J.O.W.Norris, S.E.Williams, B.C.Tofield, *J.Chem. Soc.Faraday Trans.I*, 83, 1323, 1987
- ⁴³ H.L.Tuller, *Sensors & Actuators* 4, 679, 1983
- ⁴⁴ O.S.Wolfbeis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 337, 522, 1990
- ⁴⁵ P. Grundler, "Chemical Sensors", Springer, 2007, cap 1
- ⁴⁶ W. Thoren, Ph.D.Thesis, Aachen, Germania, 1983
- ⁴⁷ G.Heiland, D.Kohl, *Chemical Sensor Technology*, T.Seiyama (ed.), Kodansha Ltd., Tokyo, vol 1, 15, 1988
- ⁴⁸ T.Nitta, *Chemical Sensor Technology*, T.Seiyama (ed.), Kodansha Ltd., Tokyo, vol 1, 37, 1988
- ⁴⁹ J.Watson, *Sensors Actuators*, 5, 29, 1984
- ⁵⁰ G.Adachi, N.Imanaka, *Chemical Sensor Technology*, N.Yamazoe (ed.),Kodansha Ltd., vol 3, 131, 1991
- ⁵¹ A.M.Azad, S.A.Akbar, S.G.Mhaisalkar, L.D.Birkefeld, K.S.Goto, *J.Electrochem.Soc.*, 139, 369, 1992
- ⁵² T.Arakawa, S.Takeda, G.Adachi, J.Shiokawa, *Mater. Res. Bull.*, 14, 507, 1979
- ⁵³ K.Angata, H.Futata, *Proc. Intern.Meeting Chem.Sens.*, Fukuoka, 1983, Japan, pp. 208
- ⁵⁴ H.Obayashi, Y.Sakurai, T.Gejo, *J.Solid State Chem.*, 17, 299, 1976
- ⁵⁵ T.Arakawa, A.Yoshida, J. Shiokawa, *Mater. Res. Bull.*, 15, 269, 347, 1980
- ⁵⁶ T.Arakawa, S.Tsuchi-ya, J.Shiokawa, *J.Catal.*, 74, pp. 317, 1982
- ⁵⁷ B. de Collongue, E.Garbowski, M.Primet, *J.Chem.Soc. Faraday Trans.*, 87, 2493, 1991
- ⁵⁸ J.Bardeen, *Phys.Rev.*, 71, 717, 1947

- ⁵⁹ S.W.Weller, S.E.Voltz, *Adv.Catal.*, 9, 215, 1957
- ⁶⁰ S.R.Morrison, *Adv.Catal.*, 7, 259, 1955
- ⁶¹ S.R.Morrison, "Semiconductor Surface Physics", Plenum Press, N.Y. 1977
- ⁶² M.J.Madou, S.R.Morrison, "Chemical Sensing with Solid State Devices", Academic Press Inc., N.Y. 1989
- ⁶³ T.Seiyama, A.Kato, K.Fujiishi, M.Nagatami, *Anal.Chem.*, 34, 1502, 1962
- ⁶⁴ N.Barsan, U.Weimar, *J. Phys. Condens. Matter*, 15, R813, 2003
- ⁶⁵ P.Windischmann, P.Mark, *J.Electrochem.Soc.*, 126, 627, 1979
- ⁶⁶ M.Căldăraru, D.Sprînceană, V.T.Popa, N.I.Ionescu, *Sens. Actuators*, B Chem.30, 35, 1996
- ⁶⁷ H.C.Yao, M. Shelef, *J.Phys.Chem.* 78, 2790, 1974
- ⁶⁸ H. Arai, S. Ezaki, Y. Shimizu, O. Shippo, T. Seiyama, in: Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors, Fukuoka, September 19-22, 1983, pp. 393
- ⁶⁹ T. Seiyama, N. Yamazoe, H. Arai, *Sens.Actuators* 4, 85, 1983
- ⁷⁰ K. Seki, J.I. Shida, H. Murakami, *IEE Trans. Instrum. Meas.* 37, 3, 1988
- ⁷¹ A.S.Vaingankar, S.G.Kulkarni, M.S.Sagare, Proc. of the Seventh International Conference on Ferrites, Bordeaux, France, September 3-6, 1996, *J. Phys.* IV (France) 7 pp. C1.155, 1996
- ⁷² Y.Shimizu, H.Arai, T.Seiyama, *Sens. Actuators* 7, 11, 1985
- ⁷³ N.Rezlescu, C.Doroftei, E.Rezlescu, P.D.Popa, *Sensors and Actuators B* 115, 589, 2006
- ⁷⁴ P.D.Popa, N.Rezlescu, *Rom. Rep. Phys.* 52, 769, 2000
- ⁷⁵ X.Q.Liu, Z.L.Xu, Y.S.Shen, *J.Yunnan Univ.* 19, 147, 1997
- ⁷⁶ C.V.G.Reddy, S.V.Manorama, V.J.Rao, *Sens.Actuators B: Chem.* 55, 90, 1999
- ⁷⁷ N.Rezlescu, N.Iftimie, E.Rezlescu, C.Doroftei, P.D.Popa, *Sens.Actuators B: Chem.*, 114, 427, 2006
- ⁷⁸ N.S.Chen, X.J.Yang, E.S.Liu, J.L.Huang, *Sens.Actuators B: Chem.*, 66, 178, 2000
- ⁷⁹ K.Madhusudan Reddy, L.Satyanarayana, V.Sunkara, R.D.K.Manorama Misra, *Mat.Res.Bull.*, 39, 1491, 2004
- ⁸⁰ M.Căldăraru, G.Postole, M.Carata, M.Chelu, C.Hornoiu, N.I.Ionescu, T.Jouchakova, A.Redey, *Appl.Surf.Sci.*, 211, 156, 2003
- ⁸¹ M.Căldăraru, G.Postole, M.Carata, C.Hornoiu, N.I.Ionescu, T.Jouhakova, A.Redey, *Appl.Surf.Sci.*, 207, 318, 2003
- ⁸² M.Căldăraru, G.Postole, C.Hornoiu, V.Braton, M.Dragan, N.I.Ionescu, *Appl.Surf.Science*, 181, 255, 2001